مساعد الطالب في ..

الكيمياء

الصف السادس علمي

اعداد الاستاذ
خالد الانباري



الجزء 2

2017

des. mustafa sh

رحلة التفوق في السادس

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون﴾

انطلاقا من قول المصطفى (ص): ((زكاة العلم نشرهُ وتعليمهُ))

تضع شبكة مواقع رحلة التفوق في السادس التعليمية التربوية الخيرية بيـن ايديكم احدى اعمالها من ملازم مرحلة السـادس الأعدادي هذه المرحلة الهامة والمصيرية في حياة اعزائنا الطلبة وخاصة المتعففين منهم ولمن يتعذر عليه اقتناء هذه المساعدات المدرسية في محافظاتنا العراقية العزيزة بهدف النهوض وتطوير الواقع التعليمي ولو بالجزء اليسير.

إذ أن شبكتنا لاتقتصر عاى نشر الملازم المدرسية فقط أنما تقوم بنشـر الدروس المرئية المجانية لأكفأ التدريسيين بالأضافة الـى مجموعة قنواتنا التدريسية وكذلك الأرشادات والنصائح وطـرق الدراسـة الصحيحة هذا من جهة. أما من جهة أخرى فهو كسر لشـوكة بعض المحسـوبيـن علـى الكـادر التدريسي ممن يرفضـون نشـر ملازمهم والتعـاون مع ابنائهم الطلبة ليأخذوا من المال هدفا أهم ويتناسوا مصلحة الطالب والواقع التعليمي المتدني.

علماً ان كـادر الشـبكة والقائمين عليها هم مجموعة من الشـباب العراقي الواعي المثقف بالأضافة الى تعـاون بعض المدرسين الكرام كما واننا غير تابعين لأي جهة كانت رسمية او غير رسـمية انما سر تجمعنا وعملنا هو خيري بحت املين من الله عز وجل ان يوفقنا لتقديم كل ما هو صالح لشعبنا و وطننا الحبيب.

كادر شبكة رحلة التفوق في السادس

٢٠١٥/٨/٢١

ا.د: اشرف الوائلي

ا.د: مينا الاحمد

الفصل الخامس ..

الكيمياء التناسقية

الكيمياء التناسقية ../ وهي جزء من الكيمياء اللاعضوية ، تهتم بدراسة المركبات التناسقية المعقدة (مركبات العناصر الانتقالية) مثل الهيموغلوبين وفيتامين B12 والكلوروفيل .

علل ../ تعتبر دراسة المركبات التناسقية من المجالات الرئيسية في الكيمياء ..؟
ج --/ لانها تمتاز بالوان وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة وتلعب مركباتها دوراً مهماً في الصناعة والزراعة والطب والصيدلة وانتاج الطاقة النظيفة .

الجدول الدوري ../ وهو ترتيب للعناصر بشكل دورات وزمر ، حسب الزيادة بأعدادها الذرية .

* في الجدول الدوري نوعين اساسين من العناصر هما ..

1) العناصر الممثلة ../ وهو مجموعة العناصر التي تقع يمين (بلوك s) ويسار (بلوك P) في الجدول الدوري .

2) العناصر الانتقالية ../ وهي مجموعة العناصر التي تحتوي الغلاف الثانوي نوع d , f المملوء جزئياً بحالتها الحرة او في احد مركباتها (حالة الايون) وتقع وسط الجدول الدوري بين المجموعتين IIA و IIIA

* تقسم العناصر الانتقالية الى قسمين هما

أ- عناصر انتقالية رئيسية (مجموعة d) --- وهي ثلاث دورات ، لكل منها عشرة عناصر وتسمى السلاسل الانتقالية الاولى والثانية والثالثة .

ب - عناصر انتقالية داخلية (مجموعة f) .. وهي دورتين لكل منها 14 عنصر تسمى الاولى اللانثنيدات والثانية الاكتنيدات .. وتقع اسفل الجدول الدوري

عناصر ممثلة

بلوك (s) بلوك (p)

بلوك (d)
العناصر الانتقالية

1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						

اللانثنيدات	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
الاكتنيدات	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

اللانثنيدات، الاكتنيدات } انتقالية داخلية
بلوك f

مثال 2,5 / س 6,7,8,12,13
تمرين 2,5

س1.. ما الذي يميز العناصر الممثلة عن العناصر الانتقالية ؟.

ج1.. تمتاز العناصر الانتقالية بالخواص التالية...

1. لها حالات أكسدة متعددة.
2. اغلب مركباتها ذات صفة بارامغناطيسية لوجود اغلفة d , f المملوءة جزئياً
3. العديد من مركباتها ملونة.
4. لها ميل كبير لتكوين ايونات او مركبات معقدة.

علل اضافي/ يوضع الخارصين مع العناصر الانتقالية في الجدول الدوري بالرغم من كونه عنصر غير انتقالي..

ج1.. يعتبر الخارصين ($_{30}Zn$) غير انتقالي لان الغلاف (d) مشبع بحالة الذرة والايون Zn^{+2} ولكن يوضع مع الدورة الانتقالية الاولى لتشابه الخواص العامة بينه وبين عناصر الدورة.

$_{30}Zn \; 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

الملح المزدوج والمركب التناسقي :-

عند مزج محلولين لملحين بسيطين وبنسب مولية بسيطة ، يتكون مركب جديد يدعى مركب الاضافة ، وهو بنوعين :-

1) الملح المزدوج :- مركب اضافة مستقر ناتج من مزج محلولين لملحين بسيطين وبنسب مولية بسيطة ، ويعطي عند اذابته في الماء كافة الايونات المكونة له ويحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة مثل ملح مور

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \longrightarrow FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$$

(ملح مور)

* عند اذابة ملح مور في الماء فانه يعطي الايونات Fe^{+2} و NH_4^{+1} و SO_4^{-2} .

2) المركب التناسقي :- مركب اضافة مستقر ناتج من مزج محلولين لملحين بسيطين وبنسب مولية بسيطة ، ولا يعطي عند اذابته في الماء كافة الايونات المكونة له ، مسببا اختفاء الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له مثل $CuSO_4 \cdot 4NH_3$.

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow CuSO_4 \cdot 4NH_3 \xrightarrow{H_2O} [Cu(NH_3)_4]^{+2} + SO_4^{-2}$$

* عند اذابة $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ بالماء فانه لا يعطي ايونات Cu^{+2} ولا يمكن الكشف عنها لانها موجوده ضمن الايون المعقد بالمركب ، ولكن يعطي الكشف الخاص الى SO_4^{-2}

س :-

ما الفرق بين الاملاح المزدوجة والمركبات المعقده ؟

ج :- الاملاح المزدوجة هي مركب اضافة ، يعطي عند اذابته بالماء كافة الايونات المكونة له ، ويحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة مثل الملح مور الذي يعطي الايونات Fe^{+2} و NH_4^{+1} و SO_4^{-2} عند اذابته بالماء .

اما المركب التناسقي فهو مركب اضافة ولكن لا يعطي عند اذابته بالماء كافة الايونات المكونة له ، مسببا اختفاء الصفات المستقلة لقسم من الايونات مثل المركب $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ حيث يحرر SO_4^{-2} ولا يحرر Cu^{+2} لاختفاء صفاته ضمن المعقد

$$CuSO_4 \cdot 4NH_3 \xrightleftharpoons{ماء} [Cu(NH_3)_4]^{+2} + SO_4^{-2}$$

مثال ..١

وضح .. لماذا يصنف $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ كملح مزدوج ، بينما يصنف $K_3[Fe(CN)_6]$ كمركب معقد (تناسقي) ؟

الحل

يتكون $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ من مزج محلولي كبريتات الحديديك وكبريتات الامونيوم لتكوين ملح مور اللامائي والذي عند ذوبانه بالماء يعطي ايونات Fe^{+2} ، NH_4^{+1} ، SO_4^{-2} والتي يمكن الكشف عنها بالطرق الشائعة .

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 \longrightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$$

اما عند ذوبان المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ في الماء وحسب المعادلة التالية

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{-3} + 3K^+$$

حيث نلاحظ اختفاء Fe^{+3} المستقلة لانها تكون ضمن الايون المعقد $[Fe(CN)_6]^{-3}$ لذا فان المحلول المائي للمعقد يعطي كشف K^{+1} ولا يعطي كشف Fe^{+3} ولا CN^{-1} فيكون $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ملح مزدوج ويكون $K_3[Fe(CN)_6]$ مركب تناسقي

س٢ ..

عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2SO_4$ بنسبة مولية (١:١) فان المحلول الناتج يعطي كشف Fe^{+2} ، بينما عند مزج محلول $CuSO_4$ مع محلول الامونيا بنسبة مولية (١:٤) فان المحلول الناتج لا يعطي كشف Cu^{+2} .. وضح ذلك ؟

الحل

ان مزج مول واحد من $FeSO_4$ مع مول واحد من $(NH_4)_2SO_4$ سيكون الملح مور ، والذي عند ذوبانه بالماء يعطي ايونات Fe^{+2} و NH_4^{+1} و SO_4^{-2} حيث يمكن الكشف عن هذه الايونات بالطرق الشائعة اي انه ملح مزدوج .

$$FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$$

اما عند اضافة مول واحد من محلول $CuSO_4$ مع اربع مولات من الامونيا سوف يتكون مركب تناسقي $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ والذي عند ذوبانه بالماء لا يعطي كشف Cu^{+2} لانه ضمن الايون المعقد للمركب التناسقي

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow CuSO_4 \cdot 4NH_3 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} [Cu(NH_3)_4]^{+2} + SO_4^{-2}$$

مكونات المركب التناسقي ..:

1) من ايون معقد موجب مع ايون سالب بسيط ..

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{+3} + 3Cl^{-1}$$

ايون معقد موجب — ايون سالب بسيط

2) من ايون سالب معقد مع ايون موجب بسيط ..

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 3K^{+1} + [Fe(CN)_6]^{-3}$$

ايون موجب بسيط — ايون معقد سالب

3) من ايون معقد سالب مع ايون معقد موجب ..

$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_4]^{+2} + [PtCl_4]^{-2}$$

ايون معقد موجب — ايون معقد سالب

* توجد مركبات تناسقية لا تذوب بالماء (لا تتأين) مثل $[Ni(CO)_4]$ و $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ .. علل ..

علل اضافي: يعتبر الشب $K\text{-}Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ من الاملاح المزدوجة ؟
ج/ لان عند اذابته بالماء يعطي جميع الايونات المكونة له (Al^{+3} ، K^{+} ، SO_4^{-2}) والاحتفاظ بصفاتها المستقلة كما ويمكن الكشف عنها بالطرق الشائعة.

علل اضافي: لا يمكن الكشف عن الكوبلت في المركب ذات $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ؟
ج/ لان الكوبلت يقع ضمن الايون المعقد $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ الغير قابل للتاين فتختفي صفاته المستقله ولا يمكن الكشف عنه.

تطور الكيمياء التناسقية ..:

* بدأت الكيمياء التناسقية بعد اكتشاف كلوريد سداسي امين الكوبلت III ذو الصيغة ($CoCl_3 \cdot 6NH_3$).
* تقدمت عدة نظريات لتفسير كيفية ارتباط مركب مستقر مثل $CoCl_3$ مع مركب مستقر آخر مثل NH_3 وتكوين معقد مستقر جديد.

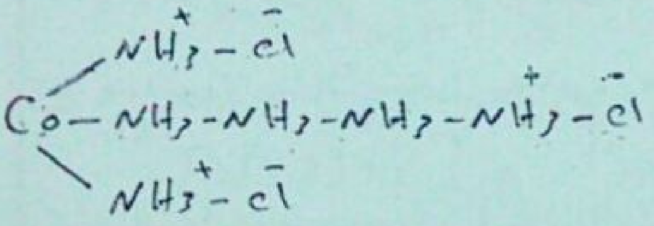
1 نظرية السلسلة ..

تفسر تكوين المركبات التناسقية على افتراض ما يلي ..

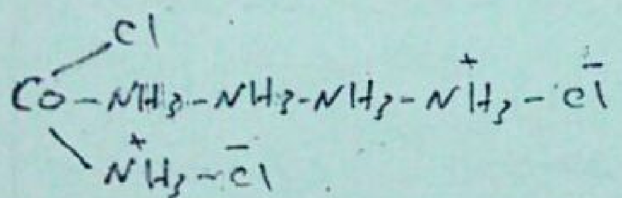
أ- ان الليكندات ترتبط مع بعضها على شكل سلسلة على غرار تكوين السلاسل بين ذرات الكاربون في الكيمياء العضوية.

ب- ترتبط الليكندات مع الايون المركزي لاشباع نوع واحد من التكافؤ (التأكسد)

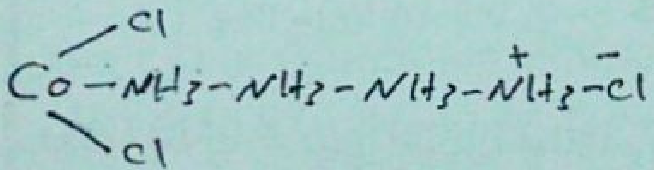
فمثلاً للمركب $CoCl_3 . 6NH_3$ فان Cl^- التي لا ترتبط مباشره بالكوبلت سوف تترسب بشكل $AgCl$ عند اضافة محلول نترات الفضة.



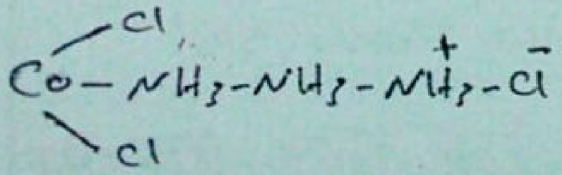
للمركب $CoCl_3 . 5NH_3$ ، لا يحصل ترسيب لايون Cl^- واحد لارتباطه المباشر مع Co عند اضافة $AgNO_3$ وسوف يترسب ايونين من Cl^-



للمركب $CoCl_3 . 4NH_3$ ، فلا يحصل ترسيب لايونين من Cl^- لارتباطهما المباشر مع Co باضافة نترات الفضة ، بل يترسب ايون Cl^- واحد فقط لعدم ارتباطه المباشر



للمركب $CoCl_3 . 3NH_3$ فيجب ان يكون سلوك Cl^- فيها مشابة لايونات Cl^- في المركب $CoCl_3 . 4NH_3$ ، ولكن وجد انها لا تعطي راسب عند اضافة $AgNO_3$.



علل ../ فشل نظرية السلسلة ؟.

ج ../ لانها اعتبرت ان ارتباط الذرات مثل السلاسل الكاربونية ، حيث وجد ان المركب $CoCl_3 . 3NH_3$ لا يكون راسب عند اضافة نترات الفضة ، بينما $CoCl_3 . 4NH_3$ يكون راسب بالرغم من ان كلاهما يملكان ايون Cl^- واحد لا يرتبط مباشره مع الكوبلت .

٣) نظرية فرنر التناسقية ...!

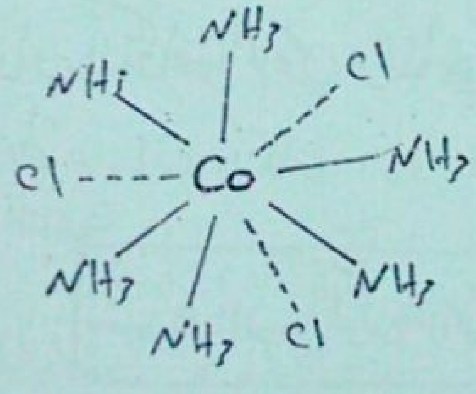
ولها الفرضيات التالية..

أ - يمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ، تكافؤ اولي متأين يمثل بخط متقطع ويعرف بحالة التأكسد، وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل ويعرف بالعدد التناسقي

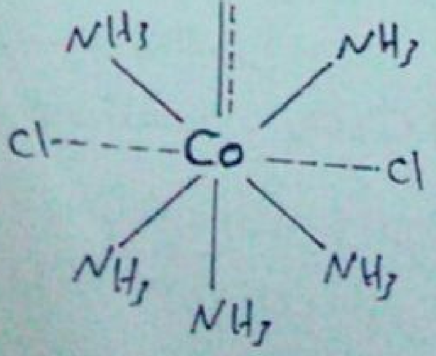
ب - يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين معقد اشباع كلا التكافؤين حيث تتشبع التكافؤات الاولية بايونات سالبة، والثانوية فتتشبع بايونات سالبة او جزيئات متعادلة

جـ - تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة بالفراغ تدعى بالمجال التناسقي حول ايون الفلز المركزي (هذا اساس الكيمياء الفراغية للمعقدات).

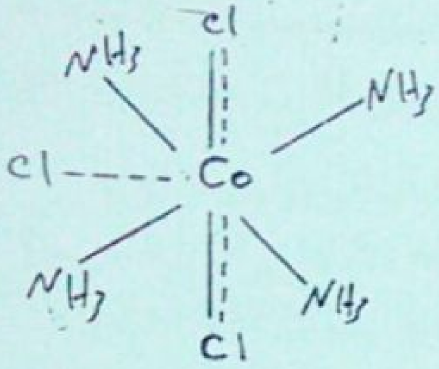
* وجد ان تكافؤ الكوبلت في المركبات ادناه هو ثلاثي (لوجود ثلاث ايونات Cl^-) ويكون عدده التناسقي هو سداسي (لوجود ست جزيئات امونيا)



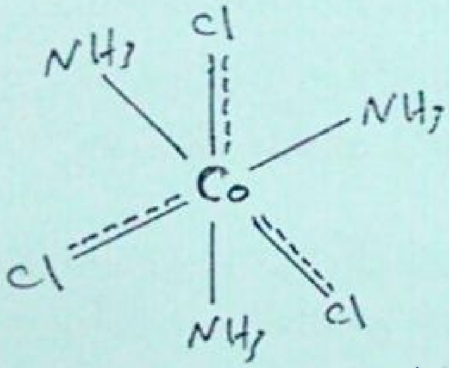
للمركب $CoCl_3 . 6NH_3$ عبر عنه فرنر بالصيغة $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ حيث يكون عدد تأكسد الكوبلت (+3)، حيث تعمل ايونات Cl^- على اشباع التكافؤ الاولي وتعمل جزيئات الامونيا الست على اشباع التكافؤ الثانوي وعليه سوف تترسب ثلاث ايونات Cl^- عند اضافة $AgNO_3$ بشكل $AgCl$ لانها ترتبط مع الكوبلت باواصر ايونية.



للمركب $CoCl_3 . 5NH_3$، عبر عنه فرنر بالصيغة $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$، حيث يعمل ايون واحد من Cl^- لاشباع كلا التكافؤين الاولي والثانوي والتي يعبر عنها بالخطين المستمر والمتقطع والتي لا تترسب بشكل $AgCl$ عند اضافة $AgNO_3$ لارتباطها القوي مع الكوبلت داخل المجال التناسقي، بل سوف يترسب الايونين الاخرين من Cl^-.



للمركب $CoCl_3.4NH_3$ ، حسب ورنر بالصيغة $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ حيث يعمل اثنان من ايونات (Cl^{-1}) لاشباع التكافؤ الاولي والثانوي لانهما موجودان داخل المجال التناسقي ويبقى ايون Cl^{-1} واحد خارج مجال التناسق الذي يترسب بشكل $AgCl$ عند اضافة $AgNO_3$



للمركب $CoCl_3.3NH_3$ ، حسب ورنر بالصيغة $[Co(NH_3)_4Cl_3]$ حيث تعمل ايونات Cl^{-1} الثلاثة على اشباع التكافؤات الاولية والثانوية معاً ، حيث لا تعطي راسب من $AgCl$ عند اضافة $AgNO_3$ لعدم وجود ايونات Cl^{-1} خارج التناسق (لذا فهي لا تتأين).

حساب التكافؤ الاولي والثانوي..

1 يتم حساب التكافؤ الاولي (عدد التأكسد او شحنة الفلز) من خلال العلاقة التالية..

شحنة الذره المركزية (M) + شحنة الليكند (L) = شحنة المعقد

* ليكن معلوماً ان عدد تاكسد Cl , Br , F , I , NO_3 , NO_2 , CN تساوي (-1).
* عدد تاكسد المجاميع H_2O , NH_3 , CO (كاربونيل) و NO (نايتروسيل) تساوي صفراً.
* عدد تاكسد C_2O_4 (اوكزلات) و SO_4 (كبريتات) يساوي (-2)

2 يتم حساب التكافؤ الثانوي (عدد التناسق) من خلال جمع عدد الليكندات المرتبطة مع الايون المركزي (مع الاخذ بنظر الاعتبار نوع الليكند) (راجع ص14)

مثال + س.. ١
ماهو التكافؤ الاولي (حالة التأكسد) والثانوي (عدد التناسق) للفلز في المركبات التالية..

1. $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$
2. $K_4[Fe(CN)_6]$
3. $K_3[Fe(CN)_6]$

الحل

١

∵ يرتبط بالايون المعقد ثلاث مجاميع NO_3^{-1}

∴ شحنة الايون المعقد = $+3$ (محلية المعقد) $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$

شحنة الفلز + شحنة الليكند = شحنة المعقد

$+3 = (6\times0) + (1\times Cr)$

∴ $Cr = +3$ (التكافؤ الاولي)

ويكون التكافؤ الثانوي = 6 بسبب وجود ستة اواصر تناسقية.

لاحظ بدقة
التكافؤ الاولي = شحنة الفلز
التكافؤ الثانوي = عدد الاواصر التناسقية

٢

∵ عدد تأكسد البوتاسيوم K = $+1$

∴ الايون المعقد يحمل شحنة (-4) اي ان $[Fe(CN)_6]^{-4}$

شحنة الفلز + شحنة الليكند = شحنة المعقد

$-4 = (6\times-1) + Fe\times1$

$Fe = +2$ التكافؤ الاولي

∴ التكافؤ الثانوي للحديد = 6 (لوجود ست مجاميع CN)

٣

∵ يرتبط بالايون المعقد ثلاث ذرات بوتاسيوم K^{+1}

∴ شحنة المعقد = -3 اي ان $[Fe(CN)_6]^{-3}$

شحنة الفلز + شحنة الليكند = شحنة المعقد

$-3 = (1\times Fe) + (6\times-1) \Rightarrow Fe = +3$ (التكافؤ الاولي)

التكافؤ الثانوي = 6 (لوجود ست مجاميع CN)

س.. ماهو التكافؤ الاولي (العدد التاكسدي) للحديد في المركبات التالية..

1) $Fe(CO)_5$

2) $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$

3) $K_3[Fe(CN)_6]$

4) $[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4^{-2}$

الحل

1) شحنة المعقد = شحنة L + شحنة M

$0 = (0\times5) + Fe \Rightarrow Fe = 0$ (عدد تاكسد الحديد = 0)

2) $-3 = (3\times-2) + Fe\times1 \Rightarrow Fe = +3$

3) $-3 = (6\times-1) + Fe\times1 \Rightarrow Fe = +3$

4) $+2 = (5\times0) + (1\times0) \Rightarrow Fe = +2$

> لاحظ بدقة ان شحنة المعقد = 2 لاتصالها بمجموعة SO_4 واحدة

امثلة غير محلولة..

1) كيف فسرت نظرية فرنر تكوين المعقد $CoCl_3 \cdot (NH_3)_6$ مع الرسم

2) ما صيغة الايون المعقد الناتج من تفاعل الامونيا مع الكروم III ، والذي عدد تناسقه مساوياً الى (6) ، ثم احسب شحنة الايون.

3) للمعقد $[Cr(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ .. احسب التكافؤ الاولي والثانوي موضحاً تفسير ورسم هذا المعقد حسب فرنر.

4) احسب التكافؤ الاولي والثانوي للفلزات في الايونات والمركبات المعقدة التالية

1) $[Mn(NH_3)_4Br_2]$

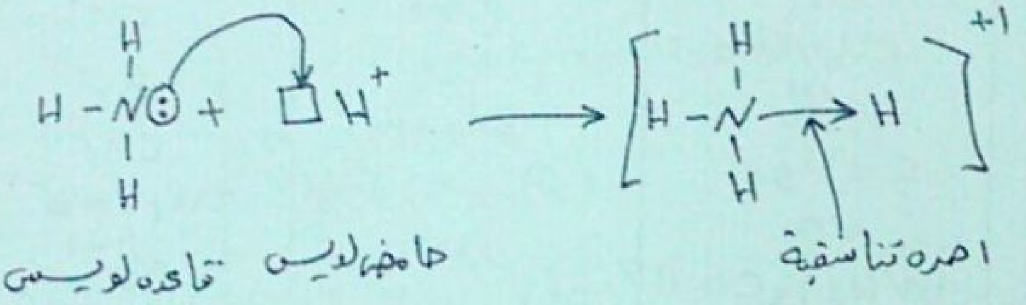
2) $K_2[PtCl_6]$

3) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

مفهوم لويس في الحوامض والقواعد ../

حامض لويس ../ المادة التي لها القابلية على اكتساب زوج الكتروني لوجود اوربتال فارغ مثل H^+ .

قاعدة لويس ../ المادة التي لها القابلية على منح زوج الكتروني مثل : NH_3 .



الاصرة التناسقية ../ وهي الاصرة المتكونة نتيجة لاشتراك مزدوج الكتروني لذرة غير مشتركة في التفاعل مع ذرات تملك اوربتال فارغ جاهز لاستقباله

* يعبر عن الاصرة التناسقية بسهم متجه من الذرة الواهبة الى المستقبلة .
* يمكن للامونيا $:NH_3$ ان تهب الزوج الالكتروني الى ايون فلزي وتكون المعقدات حيث تسلك الامونيا سلوك قاعدة لويس والايون الفلزي سلوك حامض لويس وتكوين اصرة تناسقية ، ويدعى المركب الناتج معقد تناسقي .

$$Cu^{+2} + 4:NH_3 \longrightarrow [H_3N:Cu(:NH_3)_2:NH_3]^{+2}$$

مصطلحات في الكيمياء التناسقية ../

1) **الايون المركزي ../** فلز انتقالي مركزي ومستقبل للمزدوجات الالكترونية ويرتبط مع الليكند كيميائياً باصرة تناسقية .

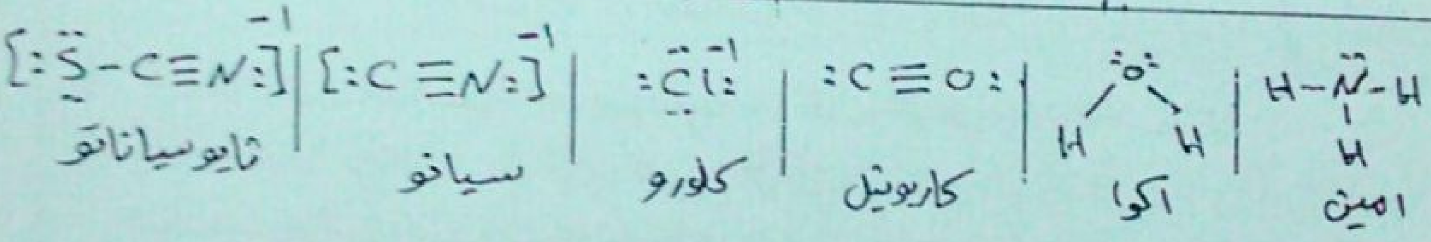
2) **الليكند ../** جزيء او ايون سالب الشحنة ، يرتبط مع الايون المركزي من خلال ذرة مانحة واحدة او اكثر للمزدوجات الالكترونية .

* تقسم الليكندات اعتماداً على عدد المزدوجات الموهوبة الى عدة انواع ..

خالد الانباري

أ- ليكند احادي المخلب:- وهي ايونات سالبة او جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوج الكتروني واحد الى ايون الفلز الموجب ، وتحتوي في تركيبها على ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية

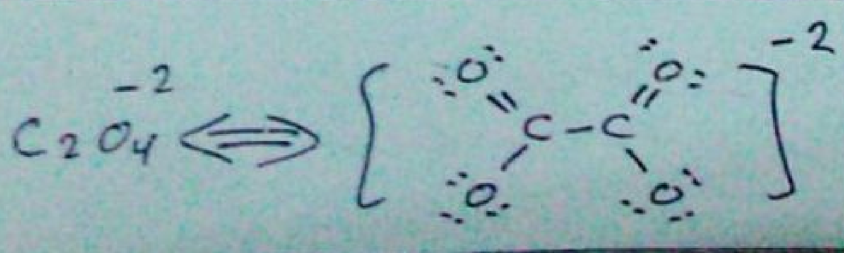
ليكندات سالبة	الاسم	ليكندات متعادلة	الاسم
Cl^{-1}	كلورو	CO	كاربونيل
F^{-1}	فلورو	H_2O	اكوا
Br^{-1}	برومو	CH_3NH_2	مثيل امين
CN^{-1}	سيانو	NH_3	امين
CH_3COO^{-1}	خلاتو (اسيتاتو)	C_5H_5N	بيريدين (Py)
N_3^{-1}	ازيدو	NO	نايتروسيل
NCS^{-1}	ايزو ثايوسياناتو	$(NH_2)_2CO$	يوريا
SCN^{-1}	ثايوسياناتو	C_2H_4	اثيلين



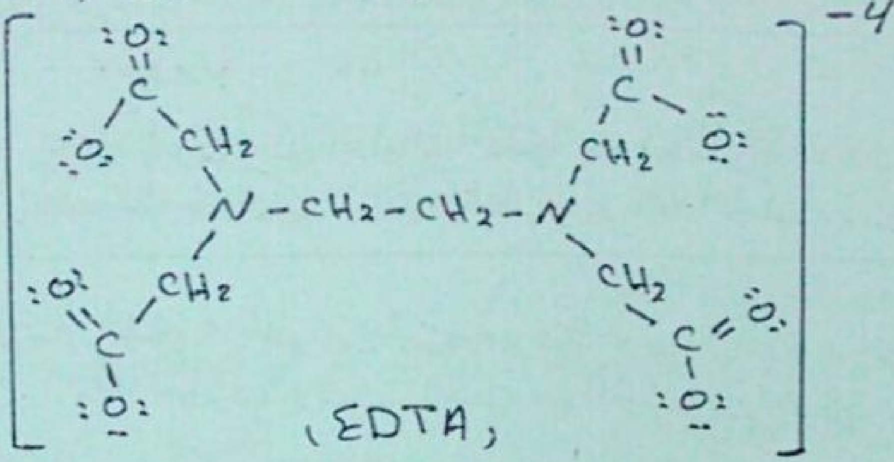
ب- ليكند ثنائي المخلب:- وهي ايونات سالبة او جزيئات متعادلة ، لها القدرة على الارتباط بايون الفلز عبر اكثر من ذرة واحدة وتكوين مركبات حلقية .

الليكند	التركيب	الليكند	التركيب
اثيلين ثنائي امين en	$NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	هيدرازين	NH_2-NH_2
استيل استيونيت acac	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$	اوكزالاتو	$C_2O_4^{-2}$
ثنائي مثيل كلايوكسيماتو dmg	$HONC-CH_3-CH_3-CNO^{-1}$	نتراتو	NO_3^{-1}
كاربونيتو	CO_3^{-2}	كبريتاتو	SO_4^{-2}

التركيب الفراغي لايون الاوكزالات



ج - ليكند متعدد المخلب :.. ليكندات معقده تحتوي على ثلاث او اربع او اكثر من الذرات القادره على المساهمه باواصر تناسقية مثل اثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك (EDTA) .



(EDTA)

* يعتبر EDTA ليكند سداسي المخلب لوجود ست ذرات قادره على الارتباط التناسقي .

* ليكندات كيليتية :.. ليكندات ترتبط بموقعين او اكثر في آن واحد مع نفس الايون الفلزي ، وتشمل ليكندات ثنائية (مثل en) والمتعدده (مثل EDTA) .

⑤ المعقد التناسقي :.. وهو المركب الناتج من اتحاد الايون المركزي مع عدد من الليكندات بواسطه اواصر تناسقية .

* يتكون المعقد من جزئين هما :.

أ - المجال التناسقي (الداخلي) :.. وهو جزء من المركب المعقد الذي يحتوي على ذرة الفلز المركزي والليكندات المتصله به داخل اقواس مربعة وليس لها القابلية للتاين ولا يمكن ترسيبها .

ب - مجال التاين (الخارجي) :.. وهو جزء من المركب المعقد المكتوب خارج الاقواس المربعة والتي لها القابلية على التاين ويمكن ترسيبها باحد الكواشف المناسبة .

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{+2} + 2Cl^-$$

مجال تناسقي — مجال التاين

* يمكن ترسيب Cl الموجود في مجال التاين فقط . ولا يمكن ترسيب Cl الموجود في المجال التناسقي

④ عدد التناسق :-- وهو عدد الجزيئات او الايونات (عدد الليكندات) المرتبطة بالايون المركزي الفلزي باواصر تناسقية (عدد الاواصر التناسقية)

* اهم الاعداد التناسقية هي (2 , 4 , 6) وتكون الاعداد الفردية نادرة -

لاحظ بدقة -
عدد تناسق ليكند احادي المخلب = عدد الليكندات X 1
عدد تناسق ليكند ثنائي المخلب = عدد الليكندات X 2

⑤ الايون المعقد :-- صنف مشحون بشحنة موجبة او سالبة ، ويحتوي على ذرة فلز مركزي وعدد مناسب من الليكندات المحيطة بة -

* الذرة المركزية لها عدد تأكسد اما موجب او سالب او يساوي صفر -
* الليكندات في المعقدات اما توجد ليكندات سالبة او متعادلة او توجد كلاهما في المعقد او الايون -

$\{Ni(CN)_4\}^{-4}$ ليكند سالب

$\{Co(NH_3)_6\}^{+3}$ ليكند متعادل

$\{Co(NH_3)_5Cl\}^{+2}$ ليكند متعادل وسالب

⑥ معقد متعادل :-- وهي المعقدات التي لا تحمل شحنة (شحنة المعقد صفر) ولا تتأين بالماء مثل $[Ni(CO)_4]$ و $\{Ni(dmg)_2\}$

مثال اضافي :--

احسب التكافؤ الثانوي (عدد التناسق) للمركبات التالية :--

1. $\{Ni(dmg)_2\}$ ⟹ عدد التناسق $= 2 \times 2 = 4$
2. $\{Co(en)_2Cl_2\}^{+1}$ ⟹ عدد التناسق $= (2\times2) + (2\times1) = 6$
3. $\{Cr(H_2O)_4Cl_2\}Cl$ ⟹ عدد التناسق $= (4\times1) + (2\times1) = 6$
4. $\{Cr[I_4(en)]\}^{-1}$ ⟹ عدد التناسق $= (4\times1) + (1\times2) = 6$

قاعدة العدد الذري الفعال EAN .../

ان المعقد التناسقي يصبح مستقراً اذا كان مجموع الالكترونات الموجوده على الفلز والالكترونات الممنوحه من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لاحد الغازات النبيلة وهي $_{36}Kr$ ، $_{54}Xe$ ، $_{86}Rn$

العدد الذري الفعال ../ وهو العدد الذي يمثل المجموع الكلي للالكترونات على الذره المركزية مع الالكترونات الممنوحه من الليكندات في المعقد.

حساب العدد الذري الفعال ../

1. نحسب عدد تأكسد الفلز داخل الايون ، ثم نحسب عدد الالكترونات الممنوحه من الفلز من العلاقة ../

شحنة الفلز + شحنة الليكند = شحنة المعقد

(عدد تأكسد الفلز) — العدد الذري = عدد الالكترونات الممنوحه

2. نحسب عدد الالكترونات الممنوحه من الليكند وكما يلي ../

2 × عدد الليكندات = عدد الالكترونات الممنوحه من ليكند احادي المخلب
4 × عدد الليكندات = عدد الالكترونات الممنوحه من ليكند ثنائي المخلب

3. نطبق العلاقة ../

الالكترونات الممنوحه من الليكند + الالكترونات الممنوحه من الفلز = العدد الذري الفعال

مثال ../

ما هو العدد الذري الفعال لكل من .. $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ و $[CoCl_4]^{-2}$ وهل تنطبق قاعدة EAN على (Co = 27).

1.

$+3 = 6\times 0 + Co \Rightarrow Co = +3$

$_{27}Co^{+3} = 27 - (+3) = 24\bar{e}$

$6NH_3 = 6 \times 2 = 12\bar{e}$

$[Co(NH_3)_6]^{+3} = 24 + 12 = 36\bar{e}$

∴ العدد الذري الفعال = العدد الذري لغاز Kr

الايون المعقد مستقر لانه يخضع لقاعدة (EAN)

[2]

$-2 = Co + (4 \times -1) \Rightarrow Co = +2$

${}_{27}Co^{+2} = 27 - (+2) = 25\bar{e}$

$4Cl^{-} = 4 \times 2 = 8\bar{e}$

$[CoCl_4]^{-2} = 25 + 8 = 33\bar{e}$

لايخضع لقاعدة EAN

ش ١٠٠٪

احسب العدد الذري الفعال للمركبات التالية .. ثم بيّن هل تنطبق عليه قاعدة EAN علماً ان ($28 = Ni$ ، $46 = Pd$ ، $26 = Fe$) .؟

[1] $[Fe(CN)_6]^{-3}$

$-3 = Fe + (6 \times -1) \Rightarrow Fe = +3$

${}_{26}Fe^{+3} = 26 - (+3) = 23\bar{e}$

$6CN = 6 \times 2 = 12\bar{e}$

$[Fe(CN)_6]^{-3} = 23 + 12 = 35\bar{e}$

لايخضع لقاعدة EAN

غير مستقر

علل .. الايون المعقد $[Fe(CN)_6]^{-3}$ غير مستقر

[2] $[Pd(NH_3)_6]^{+4}$

$+4 = Pd + (6 \times 0) \Rightarrow Pd = +4$

${}_{46}Pd^{+4} = 46 - (+4) = 42\bar{e}$

$6NH_3 = 6 \times 2 = 12\bar{e}$

$[Pd(NH_3)_6]^{+4} = 42 + 12 = 54\bar{e}$

يخضع لقاعدة EAN لان العدد الذري الفعال مساوياً للعدد الذري للزينون ${}_{54}Xe$

∴ الايون المعقد مستقر

[3] $[Ni(en)_3]^{+2}$

$+2 = Ni + (3 \times 0) \Rightarrow Ni = +2$

${}_{28}Ni^{+2} = 28 - (+2) = 26\bar{e}$

$3en = 3 \times 4 = 12\bar{e}$

$[Ni(en)_3]^{+2} = 26 + 12 = 38\bar{e}$

لاتنطبق عليه قاعدة EAN

س٢/..
ماهو العدد الذري الفعال للمعقد $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ والمعقد $[Ag(NH_3)_4]^{+1}$ وهل تنطبق قاعدة EAN عليه .. علماً ان العدد الذري ($Ni = 28$ ، $Ag = 47$)

1. $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$

$$+2 = X + (6\times 0) \Rightarrow X = +2 \Rightarrow Ni^{+2}$$

$${}_{28}Ni^{+2} = 28-(+2) = 26\bar{e}$$
$$6NH_3 = 6\times 2 = 12\bar{e}$$
$$[Ni(NH_3)_6]^{+2} = 38\bar{e}$$

∴ العدد الذري الفعال يساوي 38 وهو لايساوي العدد الذري لاي من الغازات النبيله .. لذا فهو لايخضع للقاعده (EAN) .

2. $[Ag(NH_3)_4]^{+1}$

$$+1 = X + (4\times 0) \Rightarrow X = +1 \Rightarrow Ag^{+1}$$

$${}_{47}Ag^{+1} = 47-(+1) = 46\bar{e}$$
$$4NH_3 = 4\times 2 = 8\bar{e}$$
$$[Ag(NH_3)_4]^{+1} = 54\bar{e}$$

∴ العدد الذري الفعال يساوي 54 وهو يساوي العدد الذري للغاز النبيل الزينون .. لذا فهو يخضع للقاعده (EAN) .

س٤/...
عرف العدد الذري الفعال ، ثم احسب قيمته لكل من المعقدات التالية علماً ان العدد الذري ($Pt = 78$ ، $Pd = 46$ ، $Fe = 26$ ، $Cr = 24$ ، $Ag = 47$) ؟.

الحل العدد الذري الفعال .../ وهو العدد الذي يمثل المجموع الكلي للالكترونات على الذره المركزية والممنوحه من الليكندات .

1. $[Pt(Cl)_6]^{-2}$

$$-2 = X + (6\times -1) \Rightarrow X = 4 \Rightarrow Pt^{+4}$$

$${}_{78}Pt^{+4} = 78-(+4) = 74\bar{e}$$
$$6Cl^{-} = 6\times 2 = 12\bar{e}$$
$$[Pt(Cl)_6]^{-2} = 86\bar{e}$$

2 $[Pt(NH_3)_6]$

$0 = X + (6)(0)$

$X = 0$

∵ $Pt = 78$

$6NH_3 = 2 \times 6 = 12$

∴ $[Pt(NH_3)_6] = 90\bar{e}$

3 $[Fe(Cl_4)]^{-1}$

$-1 = X + (4 \times -1) \Rightarrow X = +3 \Rightarrow Fe^{+3}$

${}_{26}Fe^{+3} = 26 - (+3) = 23\bar{e}$

$4Cl = 4 \times 2 = 8\bar{e}$

$[FeCl_4]^{-1} = 31\bar{e}$

4 $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$

$+3 = X + (6 \times 0) \Rightarrow X = 3 \Rightarrow Cr^{+3}$

${}_{24}Cr^{+3} = 24 - (+3) = 21\bar{e}$

$6NH_3 = 6 \times 2 = 12\bar{e}$

$[Cr(NH_3)_6]^{+3} = 33\bar{e}$

5 $[Ag(NH_3)_2]^{+1}$

$+1 = X + (2 \times 0) \Rightarrow X = +1 \Rightarrow Ag^{+1}$

${}_{47}Ag^{+1} = 47 - (+1) = 46\bar{e}$

$2NH_3 = 2 \times 2 = 4\bar{e}$

$[Ag(NH_3)_2]^{+1} = 50\bar{e}$

مثال اضافي..

احسب عدد التناسق لمعقد ناتج من تناسق فلز النيكل (Ni) مع ليكند نوع dmg علما ان المعقد متعادل ويخضع لقاعدة EAN.

ج/

$Ni = 28\bar{e}$

$X\,dmg = 4X$

$28 + 4X = 36\bar{e}$

$X = 2$ عدد الليكندات

∴ المركب هو $[Ni(dmg)_2]$

عدد التناسق $= 2 \times 2 = 4$

لان dmg ليكند ثنائي المخلب

قاعدة EAN ومعقدات الكاربونيل ..

تخضع قاعدة EAN على معقدات الكاربونيل ذات الصيغة $[M(CO)_x]$ اذا كان العدد الذري للفلز زوجي مثل $[Ni(CO)_4]$ ، اما اذا كان العدد الذري فردي فهي لا تخضع للقاعدة وعندها يجب كتابتها بشكل مزدوجات او متعددات جزيئية لتصبح خاضعة للقاعدة مثل $[Co(CO)_4]$.

علل .. لا تخضع الفلزات ذات العدد الذري الفردي لقاعدة EAN عندما تكون ضمن معقدات الكاربونيل ؟.

ج .. لان الناتج النهائي لعدد الالكترونات سيكون فردي (العدد الذري الفعال) وهو لا يساوي العدد الذري لاحد الغازات النبيلة (جميعها عدد زوجي) .

علل .. توجد بعض مركبات الكاربونيل بشكل مزدوجات او متعددات جزيئية ؟ .

ج .. لان العدد الذري للفلز المركزي هو عدد فردي ، فهي لا تخضع لقاعدة EAN مهما زادت مجاميع الكاربونيل في معقداتها مثل $[Mn_2(CO)_{10}]$.

مثال ..

احسب العدد الذري الفعال للمعقدات التالية مع الرسم ، موضحاً هل تنطبق عليها قاعدة EAN (Co = 27 ، Mn = 25)

1 $[Mn_2(CO)_{10}]$ 2 $[Co_2(CO)_8]$

الحل

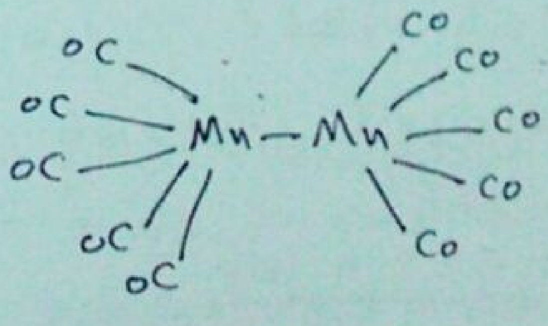
1

$Mn = 25\bar{e}$

$Mn-Mn = 1\bar{e}$

$5CO = 2 \times 5 = 10\bar{e}$

$[Mn_2(CO)_{10}] = 36\bar{e}$



∴ تنطبق عليه القاعدة لان عدده الذري الفعال مساوياً للعدد الذري $_{36}Kr$

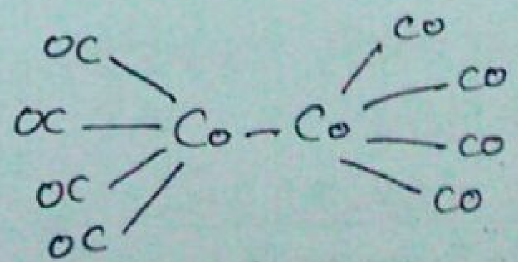
2

$Co = 27\bar{e}$

$Co-Co = 1\bar{e}$

$4CO = 4 \times 2 = 8\bar{e}$

$[Co_2(CO)_8] = 36\bar{e}$

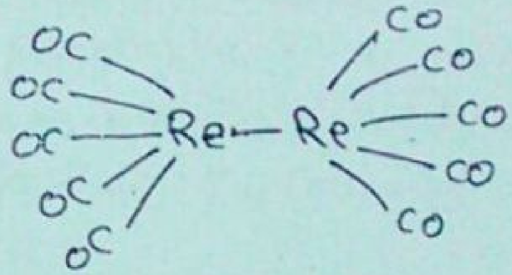


∴ تنطبق على القاعدة لان عدده الذري الفعال = $_{36}Kr$

س٤/..
احسب العدد الذري الفعال للمعقد $[Re_2(CO)_{10}]$ موضحاً هل تنطبق قاعدة EAN عليها.. (Re = 75) ؟.

الحل

$Re = 75\bar{e}$
$Re-Re = 1\bar{e}$
$5CO = 2\times5 = 10\bar{e}$
$[Re_2(CO)_{10}] = 86\bar{e}$



∴ المعقد يخضع للقاعدة لان العدد الذري الفعال مساوياً للعدد الذري للرادون

> ملاحظة.
> * الاصرة بين ذرتي الفلز المركزي هي اصرة فلزية وهي تمنح الكترون واحد فقط.
> * عدد تأكسد الفلز في معقدات الكاربونيل = صفراً.

مثال/..
احسب العدد الذري الفعال لمعقدات الكاربونيل التالية ، موضحاً هل تنطبق عليها قاعدة EAN ، وهل يحتاج رسمها بشكل متعددات جزيئية.

1 $[Ni(CO)_4]$ Ni = 28

$Ni = 28\bar{e}$ لان عدد تأكسد Ni = 0
$4CO = 4\times2 = 8\bar{e}$
$[Ni(CO)_4] = 36\bar{e}$

تنطبق عليها القاعدة ولا يحتاج رسمها بشكل متعددات

2 $[Fe(CO)_5]$ Fe = 26

$Fe = 26\bar{e}$ عدد تأكسد Fe = 0
$5CO = 5\times2 = 10\bar{e}$
$[Fe(CO)_5] = 36\bar{e}$

تنطبق عليها القاعدة ولا يحتاج رسمها بشكل متعددات

3 $[Cr(CO)_6]$ Cr = 24

$Cr = 24\bar{e}$ عدد تأكسد Cr = 0
$6CO = 6\times2 = 12\bar{e}$
$[Cr(CO)_6] = 36\bar{e}$

تنطبق عليها القاعدة ولا يحتاج رسمها بشكل متعددات

س١٢/...

١) اكمل العبارات الاتية للايون المعقد $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)]^{-2}$ ..

أ- عدد تأكسد (التكافؤ الاولي) لعنصر الكروم هو ——— .

ب- عدد التناسق (التكافؤ الثانوي) لعنصر الكروم هو ——— .

ج- ——— هو ليكند ثنائي السن .

٢) اكمل العبارات للايون المعقد $[Co(en)_2(H_2O)CN]^{+2}$ ..

أ- en هي اختصار ——— .

ب- عدد تأكسد (التكافؤ الاولي) لعنصر Co هي ——— .

ج- عدد التناسق (التكافؤ الثانوي) لعنصر Co هي ——— .

د- ——— هو ليكند ثنائي السن .

الاجوبة/.. ١) أ = 2 ب = 5 ج = C_2O_4

٢) أ = اثيلين ثنائي امين ب = +3 ج = 6

د = en

امثلة غير محلولة.../

١) احسب العدد الذري الفعال وعدد التناسق واستقرارية المركبات التالية

1. $[Fe_2(CO)_9]$ Fe = 26
2. $[Os_3(CO)_{12}]$ Os = 76
3. $[Ag(C_2O_4)_3]^{-3}$ Ag = 47
4. $Na_2[Pt(SCN)_4(CO_3)_2]$ Pt = 78

٢) لديك الايون $[Ag(NH_3)_m]^{+1}$ ويخضع لقاعدة العدد الذري الفعال اوجد قيمة (m) (Ag = 47) .

٣) معقد مكون من ذرة مركزية نوع Co متحدة مع اربع ليكندات نوع CO اقترح التركيب المناسب بحيث تنطبق عليه قاعدة (EAN) (Co = 27)

٤) احسب شحنة الايون المعقد $[Pt(NH_3)_6]$ علماً ان الايون ينطبق عليه قاعدة EAN ؟

٥) احسب نوع وعدد الليكند في الايون المعقد $[Ni(L)_m]^{+2}$ علماً ان ان العدد الذري الفعال له يزيد بالكترونين عن العدد الذري للكريبتون ؟

تسمية المركبات المعقده ...

يجب العمل بالخطوات التالية ...

[١] حساب عدد تأكسد الفلز من خلال العلاقة ..
((شحنة الليكند + شحنة الفلز = شحنة المعقد))

[٢] تسمى الايونات السالبة (الواقعة يمين القوسين المربعين) وبدون ترقيم مع اضافة المقطع (يد) للهالوجينات (ان وجدت) -

[٣] تسمى الليكندات وحسب الحروف الابجدية الانكليزية ، وهنا يجب استخدام الترقيم (البوادئ) وهي بنوعين ..

أ - البسيطة ... وترقيمها يكون .. (ثنائي ، ثلاثي ... الخ) -

ب - المعقده ... وترقيمها يكون .. (بيس ، ترس ..) -

* يضاف المقطع (و) الى الليكندات السالبة .. والمقطع (يوم) للمجاميع الموجبة .. ونقل المتعادلة منها كما هي ماعدا (الماء ويسمى اكوا ، والامونيا يسمى امين) -

[٤] تسمى الايون المركزي (الفلز) .. حيث يضاف الية المقطع (آت) اذا كان المعقد ذو شحنة سالبة .. وينقل كما هو اذا كان المعقد موجب اومتعادل -

* يسمى Fe ..(فيرات) اذا كان المعقد سالب ..ويسمى حديد اذا كان المعقد موجب او متعادل الشحنة -

[٥] يكتب عدد تأكسد الفلز الانتقالي والمحسوب بالخطوه [١] ويكون بالرقم اللاتيني اذا كان موجباً ويكتب داخل قوسين اذا كان سالب اوصفراً -

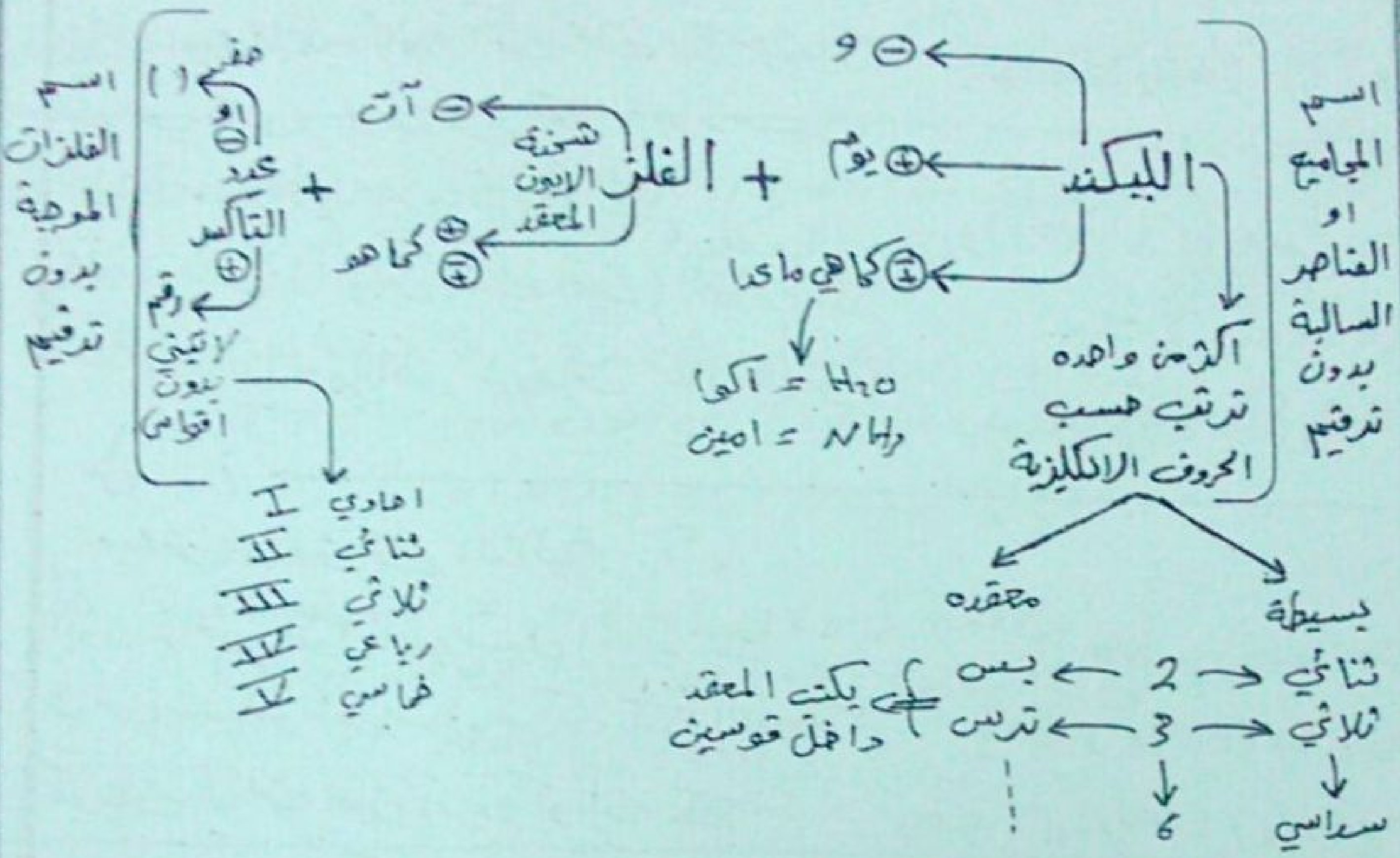
[٦] تسمى الايونات الموجبة (الواقعة يسار القوسين المربعين) وبدون ترقيم -

[٧] بحاله وجود عدد من جزيئات الماء خارج القوسين المربعين (مجال التأين) فيجب انتهاء الاسم بكلمة (مائي) وبدون ترقيم -

* تخضع المعقدات بعملية المقص لجعل عدد تأكسد المعقد مساوياً للصفر -

* يسمى (NO = نايتروسيل) (NO_2^{-1} = نايترو)
(NO_3^{-1} = نتراتو)

اترك الكلمات وابدأ التسمية حسب المخطط التالي ..



* لاحظ بدقة .. التسلسل التالي ..

N + I + F + p d c b a

NO_2^- + NO_2^- + NO + I^- + F^- + en + dmg + CN^- + Cl^- + CO + Br^- + N_3^- + H_2O + NH_3

مثال ..

سمي المعقدات التالية ...

كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو الكروم III	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$
كبريتات ثنائي كلورو بس (اثيلين ثنائي امين) الكوبلت III	$[Co(en)_2Cl_2]_2SO_4$
رباعي كاربونيل كوبلتات (-١) صوديوم	$Na[Co(CO)_4]$
رباعي كاربونيل نيكل (٥)	$[Ni(CO)_4]$
سداسي سيانو فيرات II الكالسيوم	$Ca_2[Fe(CN)_6]$
كبريتات سداسي اكوا حديد II	$[Fe(H_2O)_6]SO_4$
بس (ثنائي مثيل كلايكسيماتو) نيكل II	$[Ni(dmg)_2]$
ايون ثلاثي كلورو اثيلين بلاتينات II	$[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$

س ...١

سمي المعقدات الاتية ... ؟.

كلوريد اكوا خماسي امين الكوبلت III — $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$

رباعي امين ثنائي كلورو الكوبلتات I صوديوم — $Na[Co(NH_3)_4Cl_2]$

سداسي كلورو بلاتينات IV بوتاسيوم — $K_2[PtCl_6]$

نترات سداسي امين الكروم III — $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$

كلوريد بس (اثيلين ثنائي امين) النحاس II — $[Cu(en)_2]Cl_2$

سداسي ايزوسياناتو كرومات III الامونيوم — $(NH_4)_2[Cr(NCS)_6]$

س ...٦

سمي المعقدات التالية ؟.

ايون خماسي اكوا نايتروسيل الحديد II — $[Fe(H_2O)_5NO]^{+2}$

خماسي سيانو نايتروسيل فيرات III الصوديوم — $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

كبريتات خماسي امين ازيدو كوبلت III — $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$

رباعي سيانو النيكلات (٥) البوتاسيوم — $K_4[Ni(CN)_4]$

ايون رباعي اكوا ثنائي كلورو الكروم III — $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+1}$

ايون ثنائي كلورو بس (اثيلين ثنائي امين) النيكل III — $[Ni(en)_2Cl_2]^{+1}$

ثلاثي امين ثلاثي نايترو الكوبلت III — $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$

سداسي كلورو بلاتينات IV البوتاسيوم — $K_2[PtCl_6]$

كتابة المعقدات ...١

يجب العمل بالخطوات التالية ..

١ حساب شحنة المعقد ...

شحنة الفلز + شحنة الليكند = شحنة المعقد

٢ اذا كان المعقد سالب الشحنة ، فيجب اضافة المجاميع الموجبة يسار المجال التناسقي .. اما اذا كان المعقد موجب الشحنة فيجب اضافة المجاميع

السالبة يمين المجال التناسقي ... بحيث يكون عدد المجاميع السالبة او الموجبة مساويا لشحنة المعقد مع الاخذ بنظر الاعتبار تكافؤ المجاميع المضافة

* يتم كتابة ترتيب الليكندات حسب كتابة الاسم بالسؤال -

مثال ../

اكتب الصيغة التركيبية ..① كلوريد رباعي امين كلورو نايترو كوبلت III

② رباعي كلورو بلاتينات II صوديوم

مثال تفصيلي

الحل

① شحنة المعقد = +3 + (4×0) + (1×−1) + (1×−1) = +1

∴ الايون موجب فهو يحتاج الى ايون كلوريد سالب واحد

∴ $[Co(NO_2)Cl(NH_3)_4]Cl$

② شحنة المعقد = +2 + (4×−1) = −2

∴ الايون سالب (−2) فهو يحتاج لايونين صوديوم

$Na_2[PtCl_4]$

س/ ...

اكتب الصيغ التركيبية .../

نترات ترس (اثيلين ثنائي امين) كوبلت III	$[Co(en)_3](NO_3)_3$
سداسي سيانو نيكلات (٥) بوتاسيوم	$K_6[Ni(CN)_6]$
رباعي سيانو نيكلات II صوديوم	$Na_2[Ni(CN)_4]$
رباعي كلورو نيكلات II بوتاسيوم	$K_2[NiCl_4]$
رباعي كلورو منغنات II البوتاسيوم	$K_2[MnCl_4]$
كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم III	$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$
رباعي كاربونيل نيكل (٥)	$[Ni(CO)_4]$
ايون (اثيلين ثنائي امين) رباعي يودو كرومات III	$[CrI_4(en)]^{-1}$
ايون رباعي كاربونيل كوبلتات (−1)	$[Co(CO)_4]^{-1}$
ايون رباعي امين نحاس II	$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

س٨ ...

للمركبات التالية ، جد مايلي (١) العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للكروم لكل مركب . (٢) العدد التناسقي للكروم . (٣) اسماء هذه المركبات .

(١) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$

(١) $+1 = Cr + (4\times0) + (2\times-1) \Longrightarrow Cr = +3$

(٢) العدد التناسقي $= 6$

(٣) كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو الكروم III المائي

(٢) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

(١) $+3 = Cr + (6\times0) \Longrightarrow Cr = +3$

(٢) العدد التناسقي $= 6$

(٣) كلوريد سداسي اكوا الكروم III

(٣) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$

(١) $+2 = Cr + (5\times0) + (1\times-1) \Longrightarrow Cr = +3$

(٢) العدد التناسقي $= 6$

(٣) كلوريد خماسي اكوا كلورو الكروم III المائي

س٩ ...

اختيارات ...

(١) العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للكروم في $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ هو.

(٢) العدد التأكسدي للبلاتين في $[Pt(C_2H_4)Cl_2]$ هو.

(٣) الصيغة التركيبية للمركب (ثنائي كلورو بس (يوريا) نحاس II) هي..

(٤) اسم المركب $[Pt(NH_3)_3Br(NO_2)Cl]Cl$ هو..

الاجوبة

(١) فرع م = 3

(٢) فرع م = 1

(٣) فرع ج = $[CuCl_2((NH_2)_2CO)_2]$

(٤) فرع ج = كلوريد ثلاثي امين برومو كلورو نايترو بلاتين IV

نظريات التآصر في المركبات التناسقية ..!

توصف طبيعة التآصر في المعقدات حسب النظريات التالية ...!

1. نظرية اصره التكافؤ VBT .
2. نظرية المجال البلوري CFT .
3. نظرية الاوربيتال الجزيئي MOT .

نظرية اصره التكافؤ VBT ...!

تفترض هذه النظرية ان المركبات التناسقية تتكون من تفاعل حامض لويس (فلز) مع قاعده لويس (ليكند) وتكوين اصره تناسقية بينهما ، وهي ذات علاقة بالتهجين والشكل الهندسي للمعقدات ، حيث تمثل اوربيتالات الفلز بمربعات لبيان توزيع الالكترونات للغلاف الخارجي للفلز والالكترونات الاتية من الليكند .

ملاحظات ...!

1. توجد علاقة بين الشكل الهندسي ونوع التهجين وكما يلي ...!

sp ⟸ خطي مستقيم
sp^2 ⟸ مثلث مستوي
sp^3 ⟸ رباعي الاوجه منتظم
dsp^2 ⟸ مربع مستوي

2. عدد الالكترونات الممنوحه (الاتية) من الليكند = عدد الليكندات × 2
3. تكون الصفة المغناطيسية نوع بارا عندما تمتلك اوربيتالات الفلز الخارجية على الكترونات منفرده ، وتكون بنوع دايا عندما تكون جميع الكترونات اوربيتالات الفلز الخارجية بحاله مزدوجة .
4. توجد ليكندات قوية (دافعة) تعمل على ازدواج الكترونات الغلاف الخارجي للفلز في المعقد .. وتوجد ليكندات ضعيفة (غير دافعة) لا تستطيع ازدواج الالكترونات

حفظ

الاسم (ليكندات قوية)	الرمز	الاسم (ليكندات ضعيفة)	الرمز
سيانيد	CN^{-1}	يوديد	I^{-1}
امونيا	NH_3	بروميد	Br^{-1}
اثيلين ثنائي امين	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	كلوريد	Cl^{-1}
نتريت	NO_2^{-1}	فلوريد	F^{-1}
كاربونيل	CO	هيدروكسيد	OH^{-1}
بريدين	C_5H_5N	ماء	H_2O

⑤ يمكن معرفة نوع السلسلة الانتقالية للعنصر من خلال رقم الغلاف (d) الخارجي ، حيث تنتهي السلسلة الاولى بالغلاف (3d) والثانية بالغلاف (4d) والثالثة بالغلاف (5d) وهكذا .

وبذلك يمكن كتابة الترتيب الالكتروني اعتماداً على العنصر النبيل القريب من العنصر المراد كتابة ترتيبه الالكتروني .. بوضع العنصر النبيل داخل قوسين مربعة ثم نكمل بقية الترتيب .

نوع السلسلة	العدد الذري	الترتيب الالكتروني
الاولى	21 — 30	$[Ar]_{18}\ 3d\ 4S\ 4P$
الثانية	39 — 48	$[Kr]_{36}\ 4d\ 5S\ 5P$
الثالثة	71 — 80	$[Xe]_{54}\ 4f^{14}\ 5d\ 6S\ 6P$

مثال /..
ما الصفة المغناطيسية ونوع التهجين والشكل الهندسي للايونات والمعقدات التالية علما ان الاعداد الذرية ($Ag = 47$ ، $Hg = 80$ ، $Ni = 28$)

① الايون ثنائي امين الفضة I $[Ag(NH_3)_2]^{+1}$ /...

((سوف يحل المثال الاول بالتفصيل للعمل بها كل بقية الامثلة))

* نكتب الترتيب الالكتروني لمعرفة نوع السلسلة ،
* يجب الانتباه بحصول انتقال الكترون واحد من (S) الى (d) عندما يشتمل (d) على اربع او تسع الكترونات فقط لاغيرها .

$_{47}Ag\ \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6\ \ 4d^{10} 4s^1 4p^0$ (حصول انتقال)

$[Kr]_{36}$ ⟵ ... ⟶ غلاف خارجي

* نرسم اوربيتالات الغلاف الخارجي فقط

$_{47}Ag\ [Kr]_{36}$ $4d^{10}$ [⇅|⇅|⇅|⇅|⇅] $4s^1$ [↑] $4p^0$ [| |]

* نجد شحنة الفلز داخل المعقد ثم نعيد رسم الاوربيتالات حسب حالة التاكسد علماً ان فقدان الالكترونات في العناصر الانتقالية يتم اولاً من الغلاف (S) ثم من الغلاف (d)

$+1 = X + (2 \times 0) \Rightarrow X = +1 \Rightarrow Ag^{+1}$

$_{47}Ag^{+1}$ $[Kr]_{36}$ $4d^{10}$ [⇅ | ⇅ | ⇅ | ⇅ | ⇅] $5s^{0}$ [ ] $5p^{0}$ [| |]

* نرسم الاوربيتالات مره اخرى للعنصر داخل الايون او المعقد .

$[Ag(NH_3)_2]^{+1}$ $[Kr]_{36}$ $4d^{10}$ [⇅ | ⇅ | ⇅ | ⇅ | ⇅] $5s$ [:] $5p$ [: | |]
↑ NH_3 ↑ NH_3

١- عدد الالكترونات المكتسبة هي اربع الكترونات آتية من ليكندين
٢- نوع التهجين هو sp (لان الليكند NH_3 اشترك مع اوربيتال من (s) واوربيتال من p في التآصر)
٣- شكل الايون المعقد هو خطي
٤- الصفة المغناطيسية نوع دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفرده في الاوربيتالات الخارجية بعد التآصر (داخل المعقد) .

٤ الايون ثلاثي يودوزئبقات II $[HgI_3]^{-1}$ ....

$-1 = X + (3 \times -1) \Rightarrow X = +2 \Rightarrow Hg^{+2}$

$_{80}Hg$ $[Xe]_{54}4f^{14}$ $5d^{10}$ [⇅ | ⇅ | ⇅ | ⇅ | ⇅] $6s^{2}$ [⇅] $6p$ [| |]

$_{80}Hg^{+2}$ $[Xe]_{54}4f^{14}$ $5d^{10}$ [⇅ | ⇅ | ⇅ | ⇅ | ⇅] $6s$ [ ] $6p^{0}$ [| |]

$[HgI_3]^{-1}$ $[Xe]_{54}4f^{14}$ $5d^{10}$ [⇅ | ⇅ | ⇅ | ⇅ | ⇅] $6s$ [:] $6p$ [: | : |]
↑ I ↑ I ↑ I

١- عدد الالكترونات هي ست الكترونات اتية من ثلاث ليكندات .
٢- نوع التهجين (sp^2) (لاشتراك اوربيتال من (s) واوربيتالين من p)
٣- شكل الايون المعقد مثلث مستوي .
٤- الصفة المغناطيسية هي دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفرده

٣ الايون رباعي كلوروتيكلات II $[NiCl_4]^{-2}$

$-2 = X + (4 \times -1) \Rightarrow X = 2 \Rightarrow Ni^{+2}$

$_{28}Ni$ $[Ar]_{18}$ — $3d^8$: ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ — $4s^2$: ↑↓ — $4p^0$: ☐ ☐ ☐

$_{28}Ni^{+2}$ $[Ar]_{18}$ — $3d^8$: ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ — $4s^0$: ☐ — $4p^0$: ☐ ☐ ☐

$[NiCl_4]^{-2}$ $[Ar]_{18}$ — $3d^8$: ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ — $4s$: (:) ← Cl — $4p$: (:) ← Cl | (:) ← Cl | (:) ← Cl

١- ثمانية الكترونات آتية من اربع ليكندات
٢- التهجين نوع sp^3 (لاشتراك واحد من (s) وثلاث من (p))
٣- شكل الايون رباعي الاوجه منتظم
٤- ذات صفة بارامغناطيسية (لوجود الكترونات غير مزدوجة).

* لاحظ ان الكلور ليكند ضعيف (غير دافع) لايستطيع ازدواج الكترونات (d)

---

٤ الايون رباعي سياناتونيكلات II $[Ni(CN)_4]^{-2}$

$-2 = X + (4 \times -1) \Rightarrow X = +2 \Rightarrow Ni^{+2}$

$_{28}Ni$ $[Ar]_{18}$ — $3d^8$: ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ — $4s^2$: ↑↓ — $4p^0$: ☐ ☐ ☐

$_{28}Ni^{+2}$ $[Ar]_{18}$ — $3d^8$: ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ — $4s^0$: ☐ — $4p^0$: ☐ ☐ ☐

$[Ni(CN)_4]^{-2}$ $[Ar]_{18}$ — $3d^8$: ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | (:) ← CN — $4s$: (:) ← CN — $4p$: (:) ← CN | (:) ← CN | ☐

١- ثمانية الكترونات آتية من اربع ليكندات .
٢- نوع التهجين (dsp^2) (لاشتراك اوربيتال من (d) واوربيتال (s) واثنين من (p))
٣- شكل المعقد مربع مستوي
٤- ذات صفة دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفرده

معقدات السلسلتين الثانية والثالثة ...

1. جميعها رباعية التناسق .
2. لها الشكل الهندسي نوع المربع المستوي
3. ذات تهجين نوع dsp^2
4. جميع الليكندات فيها قوية بغض النظر كونها قوية او ضعيفة ((علل)) لان حجم الايون كبير مقارنة مع حجم الايون في السلسلة الانتقالية الاولى فيحصل ازدواج دائماً

مثال ...

ما الصفة المغناطيسية ونوع التهجين والشكل الهندسي للايون $[PtCl_4]^{-2}$ ؟ .

الحل

$-2 = X + (4 \times -1) \Rightarrow X = +2 \Rightarrow Pt^{+2}$

$_{78}Pt$ $[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ — $5d^8$: ⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑ — $6s^2$: ⇅ — $6p^0$: [ ] [ ] [ ]

$_{78}Pt^{+2}$ $[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ — $5d^8$: ⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑ — $6s^0$: [ ] — $6p^0$: [ ] [ ] [ ]

$[PtCl_4]^{-2}$ $[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ — $5d^8$: ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ : — $6s$: : — $6p$: : : [ ]

(لانها قوية) Cl Cl Cl Cl

لاحظ بدقة ... جميع الليكندات في معقدات السلسلة الثانية والثالثة قوية

1. ثمانية الكترونات اتية من اربع ليكندات Cl
2. نوع التهجين dsp^2
3. شكل المعقد مربع مستوي
4. ذات صفة دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفرده .

س 6 ...

اعتماداً على VBT ، بيّن توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للمعقد $[Cu(CN)_2]^{-1}$ علماً ان العدد الذري ($29 = Cu$) ؟ .

الحل

$-1 = X + (2 \times -1) \Rightarrow X = +1 \Rightarrow Cu^{+1}$

$_{29}Cu$ $[Ar]_{18}$ — $3d^{10}$: ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ — $4s^1$: ↑ — $4p^0$: [ ] [ ] [ ]

$_{29}Cu^{+1}$ $[Ar]_{18}$ — $3d^{10}$: ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ — $4s^0$: [ ] — $4p^0$: [ ] [ ] [ ]

$[Cu(CN)_2]^{-1}$ $[Ar]_{18}$ — $3d^{10}$: ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ — $4s$: : — $4p$: : [ ] [ ]

CN CN

1- اربع الكترونات آتية من ليكندين .

2- نوع التهجين sp

3- الشكل الهندسي هو خطي مستقيم

4- ذو صفة دايا مغناطيسية .

س7/ ...

لماذا المعقد $[NiCl_4]^{-2}$ بارامغناطيسي بينما المعقد $[PtCl_4]^{-2}$ دايامغناطيسي وضح ذلك وفقاً لنظرية اصرة التكافؤ (VBT) علماً (الاعداد الذرية هي $Ni = 28$ ، $Pt = 78$) .

الحل

وذلك لان المعقد $[NiCl_4]^{-2}$ له الكترونات منفردة ، بينما لايمتلك $[PtCl_4]^{-2}$ الكترونات منفردة وكما يلي -

$$-2 = X + (4 \times -1) \Rightarrow X = +2$$

$_{28}Ni\ [Ar]_{18}$　$3d^8$: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑　$4s^2$: ↑↓　$4p^0$: [ ] [ ] [ ]

$_{28}Ni^{+2}\ [Ar]_{18}$　$3d^8$: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑　$4s^0$: [ ]　$4p^0$: [ ] [ ] [ ]

$[NiCl_4]^{-2}\ [Ar]_{18}$　$3d^8$: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑　$4s$: [:]　$4p$: [:] [:] [:]

(Cl　Cl　Cl　Cl)

∴ الصفة هي بارامغناطيسية لوجود الكترونين منفردين .

$$-2 = X + (4 \times -1) \Rightarrow X = +2 \Rightarrow Pt^{+2}$$

$_{78}Pt\ [Xe]_{54}\ 4f^{14}$　$5d^8$: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑　$6s^2$: ↑↓　$6p^0$: [ ] [ ] [ ]

$_{78}Pt^{+2}\ [Xe]_{54}\ 4f^{14}$　$5d^8$: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑　$6s^0$: [ ]　$6p^0$: [ ] [ ] [ ]

$[PtCl_4]^{-2}\ [Xe]_{54}\ 4f^{14}$　$5d^8$: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ [:]　$6s$: [:]　$6p$: [:] [:] [ ]

(Cl　Cl　Cl　Cl)

∴ الصفة المغناطيسية دايا لعدم وجود الكترونات منفردة

حيث نلاحظ حصول ازدواج بالالكترونات بحالة $[PtCl_4]^{-2}$ بالرغم من كون الليكند Cl^- من النوع الضعيف

س/ ...

اعتماداً على نظرية اصرة التكافؤ (VBT) جد ما يلي ① نوع التهجين للذرة المركزية . ② الشكل الهندسي للمعقد . ③ الصفة المغناطيسية ولماذا لكل من المركبات التالية .

① $[CoCl_4]^{-2}$ (Co = 27)

$-2 = X + (4X-1) \Rightarrow X = +2 \Rightarrow Co^{+2}$

$_{27}Co\ [Ar]_{18}$ — $3d^7$ [↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑] — $4s^2$ [↑↓] — $4p^0$ [| |]

$_{27}Co^{+2}\ [Ar]_{18}$ — $3d^7$ [↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑] — $4s^0$ [ ] — $4p^0$ [| |]

$[CoCl_4]^{-2}\ [Ar]_{18}$ — $3d^7$ [↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑] — $4s$ [:] — $4p$ [: | : | :]
(← Cl, Cl, Cl, Cl)

نوع التهجين sp^3

الشكل الهندسي رباعي الاوجه منتظم

وذو صفة بارا مغناطيسية لوجود الكترونات منفرده في الغلاف الخارجي للفلز

② $[Cu(NH_3)_4]^{+1}$ (Cu = 29)

$+1 = X + (4 \times 0) \Rightarrow X = +1 \Rightarrow Cu^{+1}$

$_{29}Cu\ [Ar]_{18}$ — $3d^{10}$ [↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓] — $4s^1$ [↑] — $4p^0$ [| |]

$_{29}Cu^{+}\ [Ar]_{18}$ — $3d^{10}$ [↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓] — $4s^0$ [ ] — $4p^0$ [| |]

$[Cu(NH_3)_4]^{+1}\ [Ar]_{18}$ — $3d^{10}$ [↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓] — $4s$ [:] — $4p$ [: | : | :]
(← NH_3, NH_3, NH_3, NH_3)

نوع التهجين sp^3

الشكل الهندسي رباعي الاوجه منتظم

دايا مغناطيسية لعدم وجود الكترون منفرد

③ $[Ni(CO)_4]^{+2}$ (Ni = 28)

$2 = Ni + (4 \times 0) \Rightarrow Ni = +2 \Rightarrow Ni^{+2}$

$_{28}Ni\ [Ar]_{18}$ — $3d^8$ [↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑] — $4s^2$ [↑↓] — $4p^0$ [| |]

$_{28}Ni^{+2}$ $\{Ar\}_{18}$

3d⁸					4s⁰	4p⁰		
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				

$\{Ni(CO)_4\}$ $\{Ar\}_{18}$

3d⁸					4s⁰	4p⁰		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	:	:	:	:	
				↑ CO	↑ CO	↑ CO	↑ CO	

نوع التهجين = dsp^2
الشكل الهندسي = مربع مستوي
الصفة المغناطيسية = دايا

4 $\{Ni(CN)_4\}^{-2}$ 5 $\{NiCl_4\}^{-2}$ (محلولة بالاسئلة)

6 $\{Ni(dmg)_2\}$

$0 = X + (2X-1) \Rightarrow X = +2 \Rightarrow Ni^{+2}$

$_{28}Ni$ $[Ar]_{18}$

3d⁸					4s²	4p⁰		
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓			

$_{28}Ni^{+2}$ $[Ar]_{18}$

3d⁸					4s⁰	4p⁰		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					

$\{Ni(dmg)_2\}$ $[Ar]_{18}$

3d⁸					4s	4p		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	=	=	=	=	
				↑ dmg	↑ dmg	↑ dmg	↑ dmg	

نوع التهجين dsp^2
ويشكل مربع مستوي
ويحمل صفة دايا مغناطيسية (لانه ثنائي المخلب)

7 $[ZnCl_2(NH_3)_2]$ $(Zn = 30)$

$0 = X + (2X-1) + (2X0) \Rightarrow X = 2 \Rightarrow Zn^{+2}$

$_{30}Zn$ $[Ar]_{18}$

3d¹⁰					4s²	4p⁰		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			

$_{30}Zn^{+2}$ $\{Ar\}_{18}$

3d¹⁰					4s⁰	4p⁰		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				

$\{ZnCl_2(NH_3)_2\}$ $\{Ar\}$

3d¹⁰					4s	4p		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	=	=	=	=
					↑ Cl	↑ Cl	↑ NH_3	↑ NH_3

نوع التهجين sp^3
الشكل الهندسي مربع مستوي منتظم الاوجه
ذو صفة دايا مغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفرده

[8] $[Zn(CN)_4]^{-2}$

$-2 = Zn + (4\times -1) \Rightarrow = +2$

$_{30}Zn\ [Ar]_{18}$ $3d^{10}$ [⇅|⇅|⇅|⇅|⇅] $4s^2$ [⇅] $4p^0$ [| |]

$_{30}Zn^{+2}\ [Ar]_{18}$ $3d^{10}$ [⇅|⇅|⇅|⇅|⇅] $4s^0$ [ ] $4p^0$ [| |]

$[Zn(CN)_4]\ [Ar]_{18}$ $3d^{10}$ [⇅|⇅|⇅|⇅|⇅] $4s$ [:] $4p$ [:|:|:]

CN CN CN CN

نوع التهجين sp^3
الشكل الهندسي مربع مستوي منتظم الاوجه
دايا مغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفرده

حساب العزم المغناطيسي (μ) ...!

يمكن معرفة التهجين من خلال حساب عدد الالكترونات المنفردة ، ثم حساب قيمة الزخم المغناطيسي (μ) التي يمكن حسابها من العلاقة ...!

$$\mu_{(B.M)} = \sqrt{e(e+2)}$$

e = عدد الالكترونات المنفرده (لا يتجاوز عدد على 5)
μ = الزخم المغناطيسي (وحدتها B.M وتسمى بور مغنيتون)

* ان الزخم المغناطيسي يمثل مقدار برم الالكترونات ..ويمكن من خلاله معرفة عدد الالكترونات المنفرده في المعقدات ..ومنها تتعرف على نوع التهجين

* احفظ الجدول ..!

عدد e	قيمة μ	نوع التهجين
1	1.73	عندما يكون (L) قوي dsp^2
2	2.82	
3	3.87	عندما يكون (L) ضعيف sp^3
4	4.89	
5	5.9	

مثال../ لنفرض ان للكوبلت II المعقد $[Co(L)_4]^{+2}$ حيث (L) ليكند احادي المخلب اكتب تهجين هذا المعقد في الحالات التالية.. [1] عندما يكون (L) ليكند ضعيف .. [2] عندما يكون (L) قوي ؟ $(27 = Co)$

الحل
∴ من السؤال نتعرف ان عدد تأكسد $Co = 2$

$_{27}Co$ $[Ar]_{18}$ — 3d7: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ — 4s²: ⇅ — 4p°: ☐ ☐ ☐

$_{27}Co^{+2}$ $[Ar]_{18}$ — 3d7: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ — 4s°: ☐ — 4p°: ☐ ☐ ☐

$[Co(L)_4]^{+2}$ $[Ar]_{18}$ — 3d7: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ — 4s: (:) ← L — 4p: (:) (:) (:) ← L L L

$$\mu = \sqrt{e(e+2)} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87\ B.M$$

∴ التهجين = sp^3
الشكل = رباعي الاوجه منتظم
وذو صفة بارامغناطيسية

[2] $[Co(L)_4]^{+2}$ $[Ar]_{18}$ — 3d7: ⇅ ⇅ ⇅ ↑ (:) ← L — 4s: (:) ← L — 4p: (:) (:) ☐ ← L L

$$\mu = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73\ B.M$$

التهجين نوع dsp^2
وذو شكل مربع مستوي
وله صفة بارامغناطيسية

س../ حسب نظرية (VBT) .. مانوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدات التالية ، ثم احسب قيمة (μ) لكل منها
$(27 = Co , 46 = Pd)$

[1] $[Pd(Cl)_4]^{-2}$

$$-2 = Pd + (4 \times -1) \Rightarrow Pd = +2$$

$_{46}Pd$ $[Kr]_{36}$ — $3d^8$: ⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑ — $4s^2$: ⇅ — $4p^0$: □ □ □

$_{46}Pd^{+2}$ $[Kr]_{36}$ — $3d^8$: ⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑ — $4s^0$: □ — $4p^0$: □ □ □

$[PdCl_4]^{-2}$ $[Kr]_{36}$ — ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ : (Cl) — : (Cl) — : (Cl) : (Cl) □

عدد الالكترونات المنفردة = 0

$\mu = (e(e+2))^{1/2} = (0(0+2))^{1/2} = 0 = 0\ B.M.$

نوع التهجين dsp^2

الشكل الهندسي مربع مستوي

وذو صفة دايا مغناطيسية

[2] $[Co(H_2O)_4]^{+2}$

$+2 = X + (4 \times 0) \Rightarrow X = 2 \Rightarrow Co^{+2}$

$_{27}Co$ $[Ar]_{18}$ — $3d^7$: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ — $4s^2$: ⇅ — $4p^0$: □ □ □

$_{27}Co^{+2}$ $[Ar]_{18}$ — $3d^7$: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ — $4s^0$: □ — $4p^0$: □ □ □

$[Co(H_2O)_4]^{+2}$ $[Ar]_{18}$ — $3d^7$: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ — $4s$: : (H_2O) — $4p$: : (H_2O) : (H_2O) : (H_2O)

عدد الالكترونات المنفردة = 3

$\mu = [e(e+2)]^{1/2} = (3(3+2))^{1/2} = \sqrt{15} = 3.87\ B.M$

نوع التهجين sp^3

وذو شكل هندسي رباعي الاوجه منتظم

وله صفة بارا مغناطيسية

س 11 ...

اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ، ما عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية التالية وما قيمة (μ) علماً ان الاعداد الذرية (Cu = 29 ، Ni = 28) .

[1] $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

$+2 = X + (4 \times 0) \Rightarrow X = 2 \Rightarrow Cu^{+2}$

$_{29}Cu\ [Ar]_{18}$　$3d^{10}$ [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]　$4s^{1}$ [↑]　$4p^{0}$ [ ][ ][ ]

$_{29}Cu^{+2}\ [Ar]_{18}$　$3d^{9}$ [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑]　$4s^{0}$ [ ]　$4p^{0}$ [ ][ ][ ]

$[Cu(NH_3)_4]^{+2}\ [Ar]_{18}$　[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑]　[:]　[:][:][:]

NH_3　NH_3　NH_3　NH_3

عدد الالكترونات المنفرده = 1

$\mu = \{e(e+2)\}^{1/2} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73\ B.M$

(2) $[Ni(CN)_4]^{-2}$

$-2 = X + (4 \times -1) \Rightarrow X = +2 \Rightarrow Ni^{+2}$

$_{28}Ni\ [Ar]_{18}$　$3d^{8}$ [↑↓][↑↓][↑↓][↑][↑]　$4s$ [↑↓]　$4s^{0}$ [ ][ ][ ]

$_{28}Ni^{+2}\ [Ar]_{18}$　$3d^{8}$ [↑↓][↑↓][↑↓][↑][↑]　$4s^{0}$ [ ]　$4p^{0}$ [ ][ ][ ]

$[Ni(CN)_4]^{-2}\ [Ar]_{18}$　$3d^{8}$ [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][:]　$4s$ [:]　$4p^{0}$ [:][:][ ]

CN　CN　CN　CN

∴ لا توجد الكترونات منفرده

∴ $\mu = 0$

(3) $[NiCl_4]^{-2}$

ان حالة التأكسد والرسمين الاول والثاني هو نفس الحاله للمعقد $[Ni(CN)_4]^{-2}$

∴ $[Ni(Cl)_4]^{-2}\ [Ar]_{18}$　$3d^{8}$ [↑↓][↑↓][↑↓][↑][↑]　$4s$ [ ]　$4p$ [ ][ ][ ]

Cl　Cl　Cl　Cl

∴ عدد الالكترونات المنفرده = 2

$\mu = \{e(e+2)\}^{1/2} = \{2(2+2)\}^{1/2} = \sqrt{8} = 2.82\ B.M$

س12/ ...

اذا كان الزخم المغناطيسي (μ) للمركب $[MnBr_4]^{-2}$ يساوي 5.9 B.M فما هو نوع التهجين وما الشكل الهندسي المتوقع حسب نظرية (VBT)

∴ $\mu = \{e(e+2)\}^{1/2}$

$5.9 = \sqrt{e(e+2)}$ بتربيع الطرفين

$35 = e^2 + 2e$

$\therefore e^2 + 2e - 35 = 0$

$\therefore (e+7)(e-5) = 0$

اما $e = -7$ تهمل

او $e = 5$ (عدد الالكترونات المنفردة)

$2 = X + (4 \times -1) \Rightarrow X = 2 \Rightarrow Mn^{+2}$

$_{25}Mn\ [Ar]_{18}$ — $3d^5$: ↿ ↿ ↿ ↿ ↿ — $4s^2$: ⇅ — $4p^0$: □ □ □

$_{25}Mn^{+2}\ [Ar]_{18}$ — $3d^5$: ↿ ↿ ↿ ↿ ↿ — $4s^0$: □ — $4p^0$: □ □ □

$[MnBr_4]^{-2}\ [Ar]_{18}$ — ↿ ↿ ↿ ↿ ↿ — $4s$: : — $4p$: : : : (Br Br Br Br)

نوع التهجين sp^3

والشكل الهندسي رباعي الاوجه منتظم

الاعداد التناسقية والاشكال الهندسية ...

للعدد التناسقي علاقة بالشكل الهندسي للمعقدات ، حيث تتراوح الاعداد التناسقية (2 - 9) واكثرها شيوعاً (6 ، 4) .

① العدد التناسقي (2) ...

* عدد تناسقي نادر ، ويأخذ شكلا هندسياً خطياً . كما هو الحال في المعقد $[Ag(NH_3)_2]^{+1}$ والذي يأخذ الشكل الخطي التالي ..

$[NH_3 — Ag — NH_3]^{+1}$

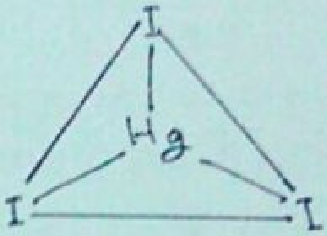
* شائع في معقدات النحاس والفضة والذهب (الزمرة 1B) .

$[CN-Ag-CN]^{-1}$ $[Cl-Au-Cl]^{-1}$ $[CN-Cu-CN]^{-1}$

② العدد التناسقي (3) ...

وهو عدد تناسقي نادر وافضل مثال هو المعقد $[HgI_3]^{-1}$

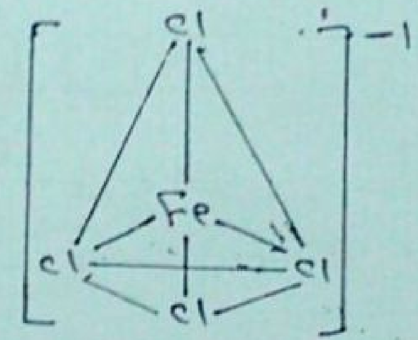
الشكل هو المثلث المستوي
نوع التهجين sp^2
$[HgI_3]^{-1}$



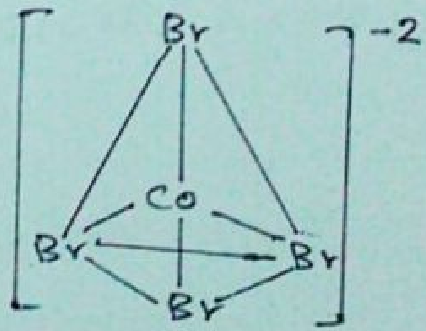
مثلث مستوي

[٣] العدد التناسقي (4) ...
وهو اكثر الاعداد التناسقية شيوعاً ، وللمركبات التناسقية اهمية كبيرة ، وهو يأخذ شكلان هندسيان هما ...

أ - رباعي الاوجه منتظم ...

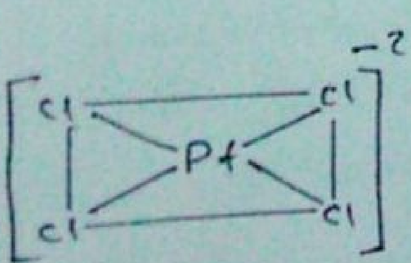


$[FeCl_4]^{-1}$

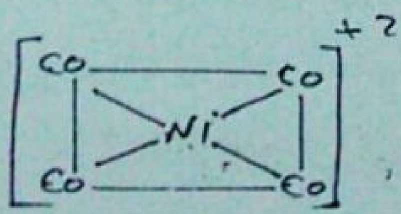


$[CoBr_4]^{-2}$

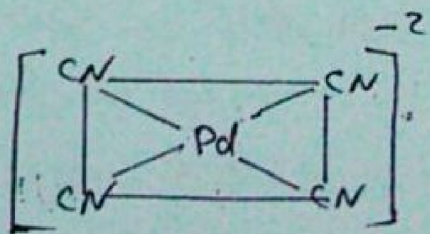
ب - مربع مستوي ...
وهو خاص للايونات Ni^{+2} ، Cu^{+2} ، Pd^{+2} ، Pt^{+2} ، Au^{+3}



$[PtCl_4]^{-2}$



$[Ni(CO)_4]^{+2}$



$[Pd(CN)_4]^{-2}$

امثله وتمارين واسئلة الفصل الخامس (التناسقية)

مثال ١/ وضح لماذا يصنف $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ كملح مزدوج بينما يصنف الـ $K_3[Fe(CN)_6]$ كمعقد؟

مثال ٢ + ت ١/
احسب التكافؤ الاولي والثانوي للحديد في $K_3[Fe(CN)_6]$ و $[Fe(CN)_6]$
والكروم في $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_2$

مثال ٣ + مثال ٤ + ت ٤ + ت ٣/
احسب العدد الذري الفعال للمعقدات وهل تنطبق على قاعدة (EAN)
١) $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ، ٢) $[CoCl_4]^{-2}$ ، ٣) $[Fe(CN)_6]^{-3}$
٤) $[Pd(NH_3)_6]^{+4}$ ٥) $[Ni(en)_3]^{+2}$ ٦) $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$
٧) $[Ag(NH_3)_4]^{+1}$ علما (Co = 27) (Fe = 26) (Ag = 47)
(Ni = 28) (Pd = 46)

ت ٥/
احسب العدد الذري الفعال $[Re_2(CO)_{10}]$ علما Re = 75

ت ٦/
سم المعقدات ١) $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ - ٢) $x[Co(NH_3)_4Cl_2]$
٣) $K_2[PtCl_6]$ ٤) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ ٥) $[Cu(en)_2]Cl_2$
٦) $(NH_4)_2[Cr(SCN)_6]$

ت ٧/
اعتماداً على VBT وضح توزيع الالكترونات الفلز والليكند للمعقد $[Cu(CN)_2]^{-1}$

ت ٨/
لماذا المعقد $[NiCl_4]^{-2}$ بارامغناطيسي بينما المعقد $[PtCl_4]^{-2}$ دايامغناطيسي
وضح ذلك حسب نظرية اصرة التكافؤ

مثال ٥/
لنفرض ان للكوبلت II المعقد $[Co(L)_4]^{+2}$ حيث (L) ليكند احادي السن اكتب
تهجين هذا المعقد.

ت ٩/
حسب نظرية VBT ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية
ثم احسب (μ) لكل منها. $[PdCl_4]^{+2}$ $[Co(H_2O)_4]^{+2}$

2-1 ما الذي يميز العناصر الانتقالية عن العناصر الممثلة؟

2-2 ماهو الفرق بين الأملاح المزدوجة والمركبات المعقدة ؟

2-3 عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2SO_4$ بنسبة مولية 1:1 فان المحلول الناتج يعطي كشفاً لايون Fe^{2+}، بينما عند مزج محلول $CuSO_4$ مع محلول الامونيا بنسبة مولية 1 : 4 فان المحلول الناتج لا يعطي كشفاً لايون Cu^{2+}. وضح ذلك ؟

2-4 عرف العدد الذري الفعال، ثم احسب قيمته لكل من المعقدات الآتية :

1- $[PtCl_6]^{2-}$

2- $[Pt(NH_3)_6]$

3- $[FeCl_4]^-$

4- $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

5- $[Ag(NH_3)_2]^+$

ج : 1- 86 ; 2- 90 ; 3- 31 ; 4- 33 ; 5- 50

2-5 ما العدد التاكسدي (التكافؤ الاولي) للحديد في المركبات الآتية :

1- $Fe(CO)_5$

2- $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$

3- $K_3[Fe(CN)_6]$

4- $[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4$

ج : 1- (0) ; 2- (+3) ; 3- (+3) ; 5- (+2)

2-6 سم المركبات المعقدة الآتية :

1- $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$

2- $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$

3- $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$

4- $K_4[Ni(CN)_4]$

5- $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$

6- $[Ni(en)_2Cl_2]^{2+}$

7- $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$

8- $K_2[PtCl_6]$

7-2 اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الآتية :

أ- نترات ترس (أثيلين ثنائي أمين) كوبلت (III) .

ب- سداسي سيانونيكلات (0) بوتاسيوم .

ج- رباعي سيانونيكلات (II) صوديوم .

د- رباعي كلورونيكلات (II) بوتاسيوم .

هـ- رباعي كلورومانغنات (II) بوتاسيوم .

و- كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III) .

ز- رباعي كاربونيل نيكل (0) .

ح- ايون (اثيلين ثنائي امين) رباعي هيدروكسو كرومات III .

ط- ايون رباعي كاربونيل كوبالتات (-1) .

ي- ايون رباعي امين نحاس (II) .

8-2 اذا كانت لديك المركبات التناسقية الثلاثة الآتية :

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ و $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ و $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$ فما هو الآتي:

أ- العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للكروم في كل مركب ؟

ب- العدد التناسقي للكروم في كل مركب ؟

ج- أسماء هذه المركبات ؟

9-2 اختر الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي :

1- إن العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للكروم في الايون المعقد $[Cr(H_2O)_4Cl_3]^{+1}$ هو :

أ- 3 ب- 1 جـ- 6 د- 5

2- إن العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للبلاتين في الايون المعقد $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^{-1}$ هو :

أ- 1 ب- 2 جـ- 3 د- 4

3- إن الصيغة التركيبية للمركب (ثنائي كلورو بس (يوريا) نحاس (II) هي :

أ- $[Cu\{(NH_2)_2CO\}_2]Cl_2$

ب- $[Cu\{(NH_2)_2CO\}Cl]Cl$

ح- $[CuCl_2\{(NH_2)_2CO\}_2]$

د- جميع الاجابات السابقة خطأ.

4- إن اسم المركب $[Pt(NH_3)_3Br(NO_2)Cl]Cl$ على وفق نظام الـIUPAC هو :

أ- كلوريد ثلاثي امين كلورو برومو نايترو بلاتين (IV) .

ب- كلوريد ثلاثي امين كلورو برومو نايترو كلورو بلاتين (IV) .

ج- كلوريد ثلاثي امين برومو كلورو نايترو بلاتين (IV) .

د- كلوريد ثلاثي امين نايترو كلورو برومو بلاتين (IV) .

2-10 اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) أجب عن الأسئلة التالية لكل من المركبات التناسقية الاتية :

$[CoCl_4]^{2-}$; $[Ni(CO)_4]^{+2}$; $[Ni(CN)_4]^{2-}$; $[NiCl_4]^{2-}$;

$[ZnCl_2(NH_3)_2]$

أ- ما نوع التهجين للذرة المركزية ؟

ب- ما الشكل الهندسي للمعقد ؟

جـ- ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟ ولماذا ؟

2-11 اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ماهو عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية التالية، وما قيمة (μ) لكلٍ منها؟ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[Ni(CN)_4]^{2-}$; $[NiCl_4]^{2-}$

2-12 إذا كان الزخم المغناطيسي (μ) للمركب $[MnBr_4]^{2-}$ يساوي 5.9 B.M ، فما هو نوع التهجين وما هو الشكل الهندسي المتوقع لهذا الايون المعقد اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ .

ج : sp^3 ; رباعي الاوجه منتظم .

2-13

1 - اكمل العبارات التالية للأيون المعقد $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-}$

أ - عدد التأكسد (التكافؤ الاولي) لعنصر Cr هو ....

ب - عدد التناسق (التكافؤ الثانوي) لعنصر Cr هو ....

ج - .... هو ليكند ثنائي السن.

2 - أكمل العبارات الاتية للايون المعقد $[Co(en)_2(H_2O)CN]^{2+}$

أ- en هي اختصار لـ ....

ب - عدد التأكسد (التكافؤ الاولي) لعنصر Co هو ....

ج - عدد التناسق (التكافؤ الثانوي) لعنصر Co هو ....

د - .... هو ليكند ثنائي السن.

2-14 عرف المصطلحات الاتية :

المركب التناسقي، ليكند ، ذرة مانحة ، عدد التناسق ، ليكندات كليتية

الفصل الخامس / الكيمياء التناسقية

الأسئلة الملغاة (التي حذفت) هي: 5-10 ، 5-11 ، 5-12 ، 5-13

الأسئلة الجديدة

س 5-10 :- اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ؟ - ما نوع التهجين

ب) ما الشكل الهندسي ج) ما الصفة المغناطيسية ولماذا .

1- $[Co(CN)_4]^{-2}$

$x + (4 \times -1) = -2$

$x - 4 = -2$

$x = +2$

* CN ليكند قوي

$_{27}Co$ ($_{18}Ar$): $3d^7$: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ | $4s^2$: ⇅ | $4p^0$: _ _ _

$_{27}Co^{+2}$: $3d^7$: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ | $4s^0$: _ | $4p^0$: _ _ _

$[Co(CN)_4]^{-2}$: $3d^7$: ⇅ ⇅ ⇅ ↑ : (CN) | $4s$: : (CN) | $4p$: : : _ (CN CN)

1) نوع التهجين dsp^2 2) مربع مستوي

3) الصفة المغناطيسية بارامغناطيسية وذلك لوجود الكترونات منفردة

2- $[Zn(CN)_4]^{-2}$

$x + (4x - 1) = -2$

$x - 4 = -2$

$x = +2$

$_{30}Zn$ ($_{18}Ar$): $3d^{10}$: ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ | $4s^2$: ⇅ | $4p^0$: _ _ _

$_{30}Zn^{+2}$: $3d^{10}$: ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ | $4s^0$: _ | $4p^0$: _ _ _

$[Zn(CN)_4]^{-2}$: $3d^{10}$: ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ | $4s$: : (CN) | $4p$: : : : (CN CN CN)

1) نوع التهجين sp^3 2) رباعي اوجه منتظم

3) دايامغناطيسية وذلك لعدم وجود اي الكترون منفرد

$_{27}Co$: $[_{18}Ar]$ 3d7 [1l | 1l | 1 | 1 | 1] 4s² [ ] 4p⁰ [| |]

$_{27}Co^{+2}$: 3d7 [1l | 1l | 1 | 1 | 1] 4s⁰ [ ] 4p⁰ [| |]

$[CoCl_4]^{-2}$: 3d7 [1l | 1l | 1 | 1 | 1] 4s [:] 4p [: | : | :]

(the 4s and 4p electron pairs come from Cl, Cl, Cl, Cl)

$[CoCl_4]^{-2}$

$x + (4 * -1) = -2$

$x - 4 = -2$

$x = +2$

① نوع التهجين sp3

② رباعي اوجه منتظم

③ بارامغناطيسية لوجود الكترونات منفردة.

$_{28}Ni$: $[_{18}Ar]$ 3d8 [1l | 1l | 1l | 1 | 1] 4s² [ ] 4p⁰ [| |]

Ni^{+2} : 3d8 [1l | 1l | 1l | 1 | 1] 4s⁰ [ ] 4p⁰ [| |]

$[Ni(dmg)_2]$: 3d8 [1l | 1l | 1l | 1l | :] 4s [:] 4p [: | : |]

(the electron pairs come from dmg, dmg, dmg, dmg)

$[Ni(dmg)_2]$

$x + (2 * -1) = 0$

$x - 2 = 0$

$x = +2$

* dmg ليكند ثنائي المخلب قوي ضعيفاً

نوع التهجين dsp2

الشكل الهندسي مربع مستوي

دايامغناطيسية لعدم وجود اي الكترونات منفردة.

5- $[Pd(CN)_4]^{-2}$

$_{46}Pd$

$x + (4 \times -1) = -2$

$x - 4 = -2$

$x = +2$

$_{46}Pd$: $_{36}Kr$ $4d^8$ [↑↓|↑↓|↑↓|↑|↑] $5s^2$ [↑↓] $5p^0$ [| |]

$_{46}Pd^{+2}$: $4d^8$ [↑↓|↑↓|↑↓|↑|↑] $5s^0$ [ ] $5p^0$ [| |]

$[Pd(CN)_4]^{-2}$: $4d^8$ [↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|:] $5s$ [:] $5p$ [:|:|]
(ترتبط CN^- بالمدار الفارغ في 4d وبمدار 5s وبمداري 5p)

1) نوع التهجين dsp^2

2) مربع مستوي

3) دايامغناطيسية

6- $[ZnCl_2(NH_3)_2]$

$_{30}Zn$

$x + (2 \times -1) + 2 \times 0 = 0$

$x - 2 = 0$

$x = +2$

$_{30}Zn$: $_{18}Kr$ $3d^{10}$ [↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓] $4s^2$ [↑↓] $4p^0$ [| |]

Zn^{+2}: $3d^{10}$ [↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓] $4s^0$ [ ] $4p^0$ [| |]

$[ZnCl_2(NH_3)_2]$: $3d^{10}$ [↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓] $4s$ [:] $4p$ [:|:|:]
(ترتبط Cl بمدار 4s، و Cl و NH_3 و NH_3 بمدارات 4p)

التهجين sp^3

الشكل رباعي اوجه منتظم

دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة

س/ اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ والتهجين وعدد الإلكترونات المفردة للمركبات التناسقية التالية وما قيمة (μ) لكل منها.

1- $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$

$x + (4 * 0) = +2$

$x = +2$

NH_3 ليكند ضاغط قوي

$_{28}Ni$: $_{18}Ar$ $3d^8$ [↿⇂ | ↿⇂ | ↿⇂ | ↿ | ↿] $4s^2$ [ ] $4p^0$ [| |]

$_{28}Ni^{+2}$: $3d^8$ [↿⇂ | ↿⇂ | ↿⇂ | ↿ | ↿] $4s^0$ [ ] $4p^0$ [| |]

$[Ni(NH_3)_4]^{+2}$: $3d^8$ [↿⇂ | ↿⇂ | ↿⇂ | ↿⇂ | :] $4s$ [:] $4p$ [: | : |]

NH_3 NH_3 NH_3 NH_3

نوع التهجين: dsp^2

لا توجد الكترونات مفردة لأن الصفة دايامغناطيسية (جميعها مزدوجة)

∴ $\mu = 0$ العزم المغناطيسي وذلك لعدم وجود الكترونات مفردة.

2- $[Ni(H_2O)_4]^{+2}$

$x + (4 * 0) = +2$

$x = +2$

H_2O ليكند ضعيف غير ضاغط

$_{28}Ni$: $_{18}Ar$ $3d^8$ [↿⇂ | ↿⇂ | ↿⇂ | ↿ | ↿] $4s^2$ [ ] $4p^0$ [| |]

$_{28}Ni^{+2}$: $3d^8$ [↿⇂ | ↿⇂ | ↿⇂ | ↿ | ↿] $4s$ [ ] $4p$ [| |]

$[Ni(H_2O)_4]^{+2}$: $3d^8$ [↿⇂ | ↿⇂ | ↿⇂ | ↿ | ↿] $4s$ [:] $4p$ [: | : | :]

H_2O H_2O H_2O H_2O

نوع التهجين sp^3 رباعي السطوح منتظم

عدد الالكترونات المفردة = 2

$\mu = [e(e+2)]^{\frac{1}{2}}$

$= [2(2+2)]^{\frac{1}{2}}$

$= \sqrt{8} = 2.8$

س 12-5 :- اذا كان الزخم المغناطيسي (μ) للترتيب [MnL4] ايون معقد يساوي 5.9 B.M
ذات Mn تكافؤه II و L ليكند احادي المخلب ما شحنة الليكند وما نوع التهجين والشكل الهندسي المتوقع لهذا الايون المعقد اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ.

$\mu = [e(e+2)]^{\frac{1}{2}} = 5.9$

$e^2 + 2e - 35 = 0$

5 = عدد الالكترونات المفردة

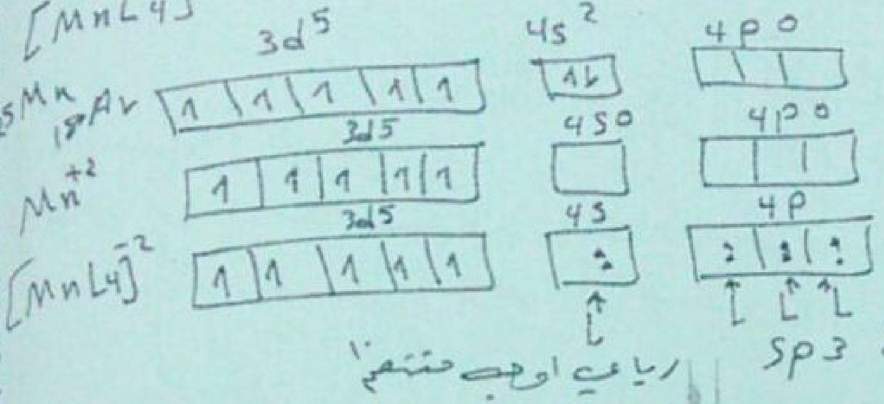
$[MnL_4]^{-2}$

$+2 + 4x = -2$

$4x = -4$

$x = -1$

شحنة الليكند = −1



① نوع التهجين sp^3 رباعي اوجه منتظم

س 13-5 :- لنفترض ان للنيكل II في المعقد الايوني $[NiL_4]^{-2}$ الليكند L حيث يمثل ليكند احادي المخلب جد :- 1) شحنة الليكند L 2) نوع التهجين 3) الزخم μ

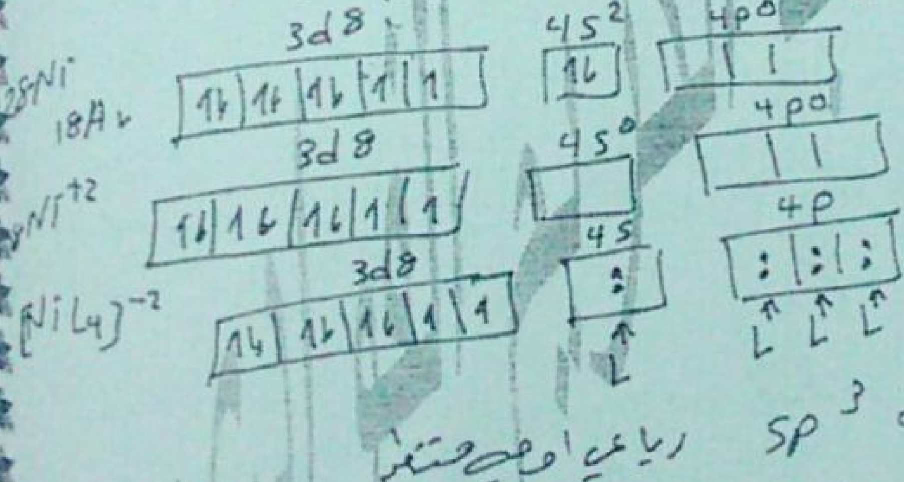
$[NiL_4]^{-2}$

$+2 + (4x) = -2$

$4x = -4$

$x = -1$

شحنة الليكند = −1



② نوع التهجين sp^3 رباعي اوجه منتظم

③

$\mu = [e(e+2)]^{\frac{1}{2}}$

$= [2(2+2)]^{\frac{1}{2}}$

$= \sqrt{8} = 2.8$

وهذه الاسئله المضافه

لهذا الفصل مع الحلول

#أشرف

الأسئلة المضافة للفصل الخامس التناسقية لهذه السنة

س // ١٠

$[Co(CN)_4]^{2-}$ $\quad X + (4 \times -1) = -2 \Longrightarrow X = 2$

$_{27}Co : {}_{18}[Ar]\ 3d^7\ 4S^2$

$Co^{2+} : {}_{18}[Ar]\ 3d^7\ 4S^0\ 4P^0$

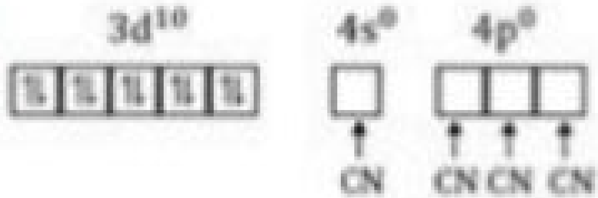


تهجين sp^3
رباعي السطوح • الصفة بارا مغناطيسية .

$[Zn(CN)_4]^{2-}$ $\quad X + (4 \times -1) = -2 \Longrightarrow X = 2$

$_{30}Zn : {}_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4S^2$

$Zn^{2+} : {}_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4S^0$

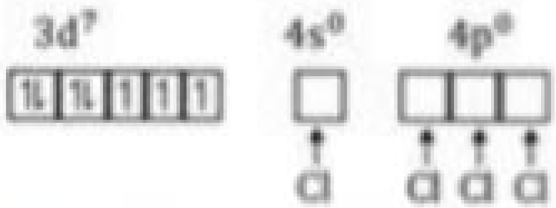


التهجين sp^3 • الشكل رباعي السطوح
الصفة دايا مغناطيسية

$[CoCl_4]^{2-}$ $\quad X + (4 \times -1) = -2 \Longrightarrow X = 2$

$_{27}Co : {}_{18}[Ar]\ 3d^7\ 4S^2$

$Co^{2+} : {}_{18}[Ar]\ 3d^7\ 4S^0\ 4P^0$

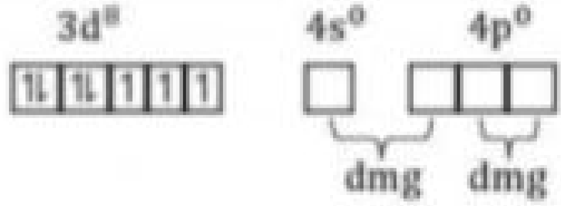


تهجين sp^3
رباعي السطوح • الصفة بارا مغناطيسية .

$[Ni(dmg)_2]$ $X + (2 \times -1) = 0$ $X = +2$

${}_{28}Ni : {}_{18}[Ar]\ 3d^8\ 4S^2$

$Ni^{2+} : {}_{18}[Ar]\ 3d^8\ 4S^0$



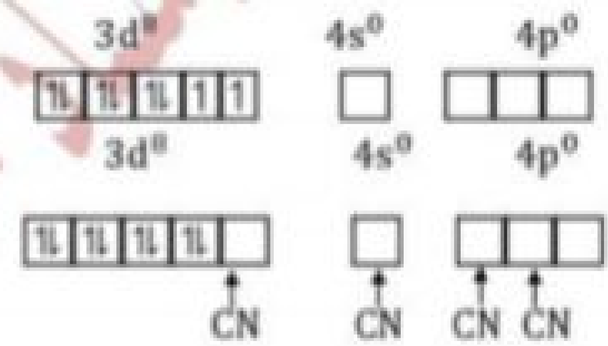
التهجين sp^3 • الشكل رباعي السطوح

الصفة بارا مغناطيسية

$[Pd(CN)_4]^{2-}$ $X + (4 \times -1) = -2 \Longrightarrow X = 2$

${}_{46}Pd : {}_{36}[Kr]\ 4d^8\ 5S^2$

${}_{46}Pd^{+2} : {}_{36}[Kr]\ 4d^8\ 5S^0\ 5p^0$



بما ان CN ليكند ضاغط

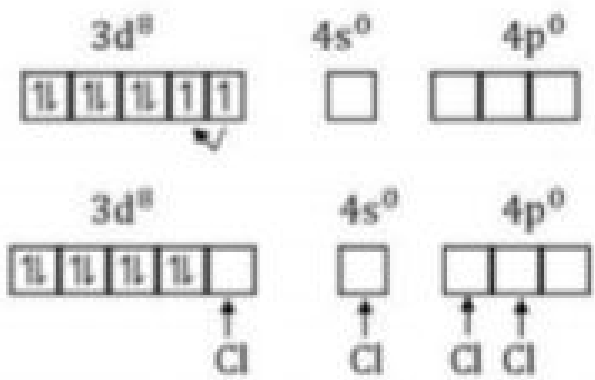
التهجين dsp^2 • الشكل مربع مستوي

الصفة دايا مغناطيسية

$[PtCl_4]^{2-}$ $X - 4 = -2 \Longrightarrow X = 2$

${}_{78}Pt : {}_{54}[Xe]\ 4F^{14}\ 5d^8\ 6S^2$

$Pt^{2+} : {}_{54}[Xe]\ 4F^{14}\ 5d^8\ 6S^0\ 6P^0$



∵ Pt من السلسلة الانتقالية الثالثة فانه يضغط الالكترونات المنفردة .

التهجين dsp^2 • الشكل مربع مستوي

الصفة دايا مغناطيسية

س // ١٦ $\because V = 1L \quad \therefore n = M$

لمعرفة اتجاه التفاعل : عند الاتزان التراكيز $[A] = 6 \; , \; [C] = 6 \; , \; [B] = ?$

بتطبيق علاقة ثابت الاتزان لايجاد تركيز [B] و مقارنته بتركيزه الابتدائي المعطى في السؤال :

$$2A + B \Longleftrightarrow 3C$$

$$K_C = \frac{[C]^3}{[A]^2\,[B]} \Longrightarrow 1.5 = \frac{(6)^3}{(6)^2\,[B]} \qquad 1.5\,[B] = 6$$

$$1.5\,[B] = 6 \Longrightarrow [B] = 4$$

عند مقارنة تركيز [B] عند الاتزان مع تركيزه الابتدائي نلاحظ زيادة بتركيز [B] ∴ التفاعل خلفي

2A	+ B	⟺ 3C
Y	3	Z
+2X	+ X	− 3X
(Y + 2X)	(3 + X)	(Z − 3X)
6	4	6

عند الاتزان $[B] = 4 = 3 + X$

$$3 + X = 4 \Longrightarrow X = 4 - 3 \Longrightarrow X = 1$$

عوض قيمة X

$$Y + 2X = 6 \Longrightarrow Y + 2 = 6 \Longrightarrow Y = 4 = [A]$$

$$Z - 3X = 6 \Longrightarrow Z - 3 = 6 \Longrightarrow Z = 9 = [C]$$

س // ٢٣ :

١) زيادة الضغط .

٢) تبريد الاناء .

٣) السحب المستمر لغاز NH_3 .

٤) الاضافة المستمرة لغازي N_2 و H_2 .

$[ZnCl_2(NH_3)_2]$ $X - 2 + 0 = 0 \Longrightarrow X = 2$

${}_{30}Zn : {}_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4S^2$

$Zn^{2+} : {}_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4S^0$

التهجين sp^3 $3d^{10}$ $4s^0$ $4p^0$

الشكل رباعي السطوح * الصفة دايا مغناطيسية

[⥮][⥮][⥮][⥮][⥮] [ ] [ ][ ][ ]

Cl — Cl NH$_3$ NH$_3$

س ١١ //

$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ $X + (4 \times 0) = +2 \Longrightarrow X = +2$

${}_{28}Ni : {}_{18}[Ar]\ 3d^8\ 4S^2$

$Ni^{2+} : {}_{18}[Ar]\ 3d^8\ 4S^0$

$3d^8$ $4s^0$ $4p^0$

بما ان NH_3 ليكند ضاغط [⥮][⥮][⥮][↿][↿] [ ] [ ][ ][ ]

$3d^8$ $4s^0$ $4p^0$

[⥮][⥮][⥮][⥮][ ] [ ] [ ][ ][ ]

NH$_3$ NH$_3$ NH$_3$ NH$_3$

عدد الالكترونات المفردة = 0

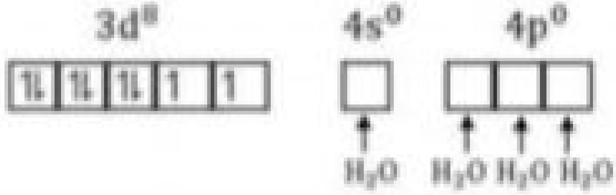
$\mu_{(B.M)} = [0(0+2)]^{\frac{1}{2}} = 0\ B.M$

$[Ni(H_2O)_4]^{2+}$

$X + (4 \times 0) = +2 \Longrightarrow X = +2$

$_{28}Ni : {}_{18}[Ar]\ 3d^8\ 4S^2$

$Ni^{2+} : {}_{18}[Ar]\ 3d^8\ 4S^0$



عدد الالكترونات المفردة = 2

$\mu_{(B.M)} = [2(2+2)]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{8} = 2.8$ B. M

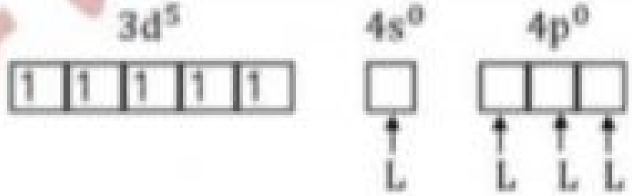
س // ١٢

$[MnL_4]^{-2}$

شحنة الليكند $+2 + (4X) = -2 \Rightarrow 4X = -4 \Rightarrow X = \frac{4}{-4} \Rightarrow X = -1$ L

$_{25}Mn : {}_{18}[Ar]\ 3d^5\ 4S^2$

$Mn^{2+} : {}_{18}[Ar]\ 3d^5\ 4S^0$



التهجين sp^3 • الشكل رباعي السطوح

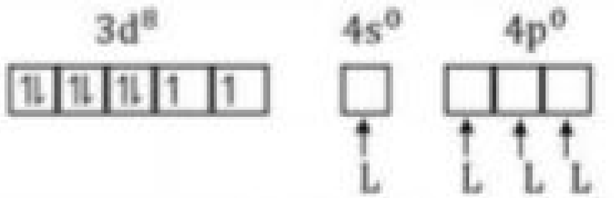
س // ١٣

$[NiL_4]^{-2}$

شحنة الليكند $+2 + (4X) = -2 \Rightarrow 4X = -4 \Rightarrow X = \frac{4}{-4} \Rightarrow X = -1$ L

$_{28}Ni : {}_{18}[Ar]\ 3d^8\ 4S^2$

$Ni^{2+} : {}_{18}[Ar]\ 3d^8\ 4S^0$



عدد الالكترونات المفردة = 2

$\mu_{(B.M)} = [2(2+2)]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{8} = 2.8$ B. M

الكيمياء

الفصل السادس

للأستاذ .. مدرس ثانويةُ المتميزين

خالد الانباري

#أشرف

رحلة التفوق في السادس

@A_M_Z_F

الفصل السادس ...

طرائق التحليل الكيميائي

الكيمياء التحليلية ..: فرع من الكيمياء ، تهتم بتشخيص العينة المراد تحليلها (تحليل وصفي) وتعيين محتواها من المكونات (تحليل كمي).

تطبيقات التحليل الكيميائي ..:

1. في المجال الكيميائي .... مثل تحديد نسبة اكاسيد النتروجين والكاربون عند دراسة تلوث الهواء.
2. في المجال الطبي .... مثل تحديد كمية الكالسيوم المتأين في دم الانسان حيث تساعد في تشخيص امراض الغده الدرقية.
3. في المجال الغذائي ... مثل الربط بين كمية النتروجين في المنتجات الغذائية ومحتوى الغذاء من البروتين.
4. في المجال الصناعي ... مثل السيطره على مواصفات الحديد المنتج من حيث الصلابة والقوه ومقاومه التآكل.
5. مجالات اخرى ... مثل دراسه مكونات التربة (الجيولوجي).

طرق التحليل الكيميائي

- التحليل الوصفي (النوعي)
- التحليل الكمي
  - تحليل وزني
    - ترسيب
    - تطاير
      - مباشر
      - غير مباشر
  - تحليل حجمي
    - التسحيح

التحليل الوصفي (النوعي) ..../

وهي مجموعه من طرائق التحليل الكيميائي ، التي تهدف لمعرفة هوية مكون واحد او اكثر من مكونات ماده او مزيج او محاليل ، ومعرفة اسلوب ارتباط هذه المكونات مع بعضها .

س ..../
كيف يمكن الفصل بين الايونات الموجبة الاكثر شيوعاً . ؟
ج ../ يتم الفصل من خلال خطوتين ..

(1) فصل الايونات بعضها عن البعض الاخر ... حيث تقسم الايونات لعده مجاميع ، ولكل مجموعه عامل مرسب معين تؤدي اضافته للمحلول الى ترسيب مجموعه الايونات الخاصه بة (يتم اضافة العوامل المرسبة بالترتيب) ثم فصل الراسب عن المحلول بالترشيح .

(2) الكشف عن وجود كل ايون من عدمه ... من خلال اجراء تفاعلات كيميائية معروفة تستعمل لهذا الغرض لكل مجموعه مترسبة .

الكاشف ..../

ماده معروفة التركيب الكيميائي ، تستخدم لتشخيص الماده المراد تحليلها من خلال تحويلها الى مركب جديد ذو خواص معروفة .

مجاميع الأيونات الموجبه وعواملها المرسبة ../

يجب اضافة العوامل المرسبة على الايونات الموجبة بالترتيب وكما يلي ../

(1) اضافة حامض الهيدروكلوريك (HCl) المخفف ، لترسيب ايونات كل من الرصاص Pb^{+2} ، والزئبقوز Hg_2^{+2} والفضة Ag^{+1} بشكل كلوريدات ($AgCl$ ، Hg_2Cl_2 ، $PbCl_2$)

(2) امرار كبريتيد الهيدروجين (H_2S) بوجود حامض (HCl) المخفف ، لترسيب ايونات (الرصاص Pb^{+2} ، والزئبقيك Hg^{+2} ، والنحاس Cu^{+2} ، والكادميوم Cd^{+2} ، والقصديروز Sn^{+2} ، والبزموت Bi^{+3} ، والانتيمون Sb^{+3} ، والزرنيخ As^{+3} .) بشكل كبريتيدات (PbS ، HgS ، CuS ، CdS ، SnS ، Bi_2S_3 ، Sb_2S_3 ، As_2S_3

٣ وتقسم الى قسمين ..

أ - مجموعة (A) .. اضافة هيدروكسيد الامونيوم مع كلوريد الامونيوم لترسيب ايونات (الحديد Fe^{+3} والكروم Cr^{+3} والالمنيوم Al^{+3}) يتشكل هيدروكسيدات ($Fe(OH)_3$ ، $Cr(OH)_3$ ، $Al(OH)_3$)

ب - مجموعة (B) .. امرار كبريتيد الهيدروجين بوجود هيدروكسيد الامونيوم وكلوريد الامونيوم لترسيب ايونات (النيكل Ni^{+2} و الخارصين Zn^{+2} والكوبلت Co^{+2} و المنغنيز Mn^{+2}) يتشكل كبريتيدات (MnS ، CoS ، ZnS ، NiS)

٤ اضافة كاربونات الامونيوم $(NH_4)_2CO_3$ بوجود هيدروكسيد الامونيوم وكلوريد الامونيوم لترسيب ايونات (الكالسيوم Ca^{+2} و الباريوم Ba^{+2} والسترونتيوم Sr^{+2}) يتشكل كاربونات $CaCO_3$ ، $BaCO_3$ ، $SrCO_3$

٥ تبقى ايونات (الصوديوم Na^{+1} والبوتاسيوم K^{+1} والمغنسيوم Mg^{+2} والامونيوم NH_4^{+1}) في المحلول بدون عامل مرسب

حفظ

المجموعة		العامل المرسب للمجموعة	أيونات المجموعة	صيغة الراسب
I		حامض HCl المخفف	Ag^+، Hg_2^{2+}، Pb^{2+}	$AgCl$، Hg_2Cl_2، $PbCl_2$
II		كبريتيد الهيدروجين بوجود HCl المخفف	Hg^{2+}، Cu^{2+}، Bi^{3+}، Cd^{2+}، Pb^{2+}، Sn^{2+}، As^{3+}، Sb^{3+}	HgS، CuS، Bi_2S_3، CdS، PbS، As_2S_3، Sb_2S_3، SnS
III	A	هيدروكسيد الامونيوم مع كلوريد الامونيوم (NH_4Cl و NH_4OH)	Al^{3+}، Cr^{3+}، Fe^{3+}	$Al(OH)_3$، $Cr(OH)_3$، $Fe(OH)_3$
III	B	كبريتيد الهيدروجين بوجود NH_4Cl و NH_4OH	Ni^{2+}، Zn^{2+}، Co^{2+}، Mn^{2+}	NiS، ZnS، CoS، MnS
IV		$(NH_4)_2CO_3$ بوجود NH_4Cl و NH_4OH	Ca^{2+}، Ba^{2+}، Sr^{2+}	$CaCO_3$، $BaCO_3$، $SrCO_3$
V		تبقى في المحلول النهائي بدون ترسيب	Mg^{2+}، Na^+، K^+، NH_4^+	

علل .../ يصنف ايون الرصاص Pb^{+2} ضمن المجموعتين الاولى والثانية ؟.

ج .../ لان ذوبانية كلوريد الرصاص $(PbCl_2)$ المترسب بالمجموعة الاولى كبيرة نسبياً، مما يسبب في بعض الاحيان عدم ترسيبه بشكل تام عند اضافة حامض HCl المخفف.

علل .../ يجب اضافة العوامل المرسبة بالترتيب (نظامياً) ؟.

ج .../ لان الاضافة الغير نظامية تعمل على ترسيب اكثر من مجموعة واحدة (من الايونات الموجبة) في نفس الوقت، مسبباً صعوبة فصل الايونات عن بعضها وصعوبة الكشف عنها.

س .../
عدد الايونات الموجبة ضمن المجموعة الثانية مع ذكر العامل المرسب، موضحاً كيف يمكن فصل ايون النحاس عن ايون الحديديك عند وجودهما بنفس المحلول ؟.

الجواب.
الايونات الموجبة هي (Bi^{+3}، Sn^{+2}، Pb^{+2}، Cu^{+2}، Hg^{+2}، Cd^{+2}، As^{+3}، Sb^{+3})

العامل المرسب هو كبريتيد الهيدروجين (H_2S) بوجود حامض HCl المخفف

ويتم فصل ايونات النحاس Cu^{+2} عن ايونات Fe^{+3} بامرار كبريتيد الهيدروجين H_2S بوجود حامض HCl المخفف حيث يتم ترسيب ايونات Cu^{+2}، ثم تفصل بالترشيح تاركاً Fe^{+3} بالمحلول

$$Cu^{+2} + H_2S \xrightarrow[\text{مخفف}]{HCl} CuS\downarrow + 2H^+$$

ملاحظات .../

1) يتم اضافة العامل المرسب لفصل مجاميع الايونات بالترتيب حسب التعبير التالي
((يتم اضافة (او امرار بحالة H_2S) <u>اسم العامل المرسب</u> لترسيب ايونات <u>اسم الايون</u> بشكل <u>صيغة الترسيب</u> وتفصل بالترشيح. (ثم تكتب المعادلة)))

2) يتم اضافة الكاشف للكشف عن ايون واحد بعد تحويل الراسب الى ذائب بالماء او مذيب مناسب وكما يلي

محلول $\xrightarrow{\text{عامل مرسب}}$ راسب $\xrightarrow{\text{مذيب}}$ ذائب $\xrightarrow[\text{خاص}]{\text{كاشف}}$ راسب بلون مميز

مثال../
كيف يمكن فصل ايونات الفضة والكادميوم والحديد III .؟

الحل يمكن فصلها حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة لهذه المجاميع وكمايلي
1. نضيف حامض HCl المخفف للمحلول ، حيث يتفاعل مع الفضة ويرسبها بشكل كلوريد الفضة وتفصل بالترشيح ..
2. نمرر غاز H_2S على المحلول المحمض لمزيج ايوني الكادميوم والحديد III فيترسب ايون الكادميوم بهيئة كبريتيد الكادميوم CdS ويفصل بالترشيح .
3. يكون المتبقي هي ايونات Fe^{+3} ، التي يمكن ترسيبها بشكل هيدروكسيد الحديد III باضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم ومحلول كلوريد الامونيوم -

---

س١ ../
اكمل المعادلات التالية .. ؟

1. $Hg_2^{+2} + 2HCl \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2H^+$
2. $2Bi^{+3} + 3H_2S \xrightarrow[\text{مخفف}]{HCl} Bi_2S_3\downarrow + 6H^+$
3. $Al^{+3} + 3NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl} Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^{+1}$
4. $Mn^{+2} + H_2S \xrightarrow[NH_4Cl]{NH_4OH} MnS\downarrow + 2H^+$

س٢ ../
كيف يمكن الفصل بين ايوني Hg^{+2} ، Hg_2^{+2} .؟

الحل يتم اضافة حامض HCl المخفف حيث يترسب Hg_2^{+2} بشكل Hg_2Cl_2 ويفصل بالترشيح

$$Hg_2^{+2} + 2HCl \xrightarrow{\text{مخفف}} Hg_2Cl_2\downarrow + 2H^+$$

ثم نمرر غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S على المحلول المحمض بحامض HCl حيث يترسب ايون Hg^{+2} بشكل HgS ويفصل بالترشيح

$$Hg^{+2} + H_2S \xrightarrow[\text{مخفف}]{HCl} HgS\downarrow + 2H^+$$

الجواب ص 42

س٣../ اختيارات
ج يمكن فصل ايون Cu^{+2} عن ايون Zn^{+2} باضافة ..

أ- حامض HCl ب- امرار غاز H_2S بوجود NH_4OH ج- امرار غاز H_2S بوجود HCl

تجربة فصل وتحليل أيونات المجموعة الاولى ..../

تشمل المجموعة الاولى ايونات Ag^{+1} ، Hg_2^{+2} ، Pb^{+2} التي يمكن فصلها وترسيبها بشكل كلوريدات ($AgCl$ ، Hg_2Cl_2 ، $PbCl_2$) عند اضافة حامض الهيدروكلوريك (HCl) المخفف .

ثم يتم الكشف عن كل ايون وكما يلي ..../

أ – الكشف عن الرصاص Pb ..../

نضيف الماء المغلي للمزيج ، حيث يذوب $PbCl_2$ بالماء الحار ولايتأثر $AgCl$ ولا Hg_2Cl_2 ، ويفصل بالترشيح .
ويتم الكشف عن وجود ايونات الرصاص بالراشح باضافة كرومات البوتاسيوم (الكاشف) K_2CrO_4 مكوناً راسب اصفر من كرومات الرصاص .

$$PbCl_2 + K_2CrO_4 \xrightarrow{\text{ماء مغلي}} PbCrO_4 \downarrow + 2KCl$$

راسب اصفر

ب – الكشف عن الفضة Ag ..../

نضيف محلول الامونيا (NH_3) المخفف للراسب المتبقي ($AgCl$ ، Hg_2Cl_2) ، حيث يذوب كلوريد الفضة $AgCl$ في الامونيا مكوناً كلوريد الفضة الامونياكي (معقد ذائب) .. ويتم فصله بالترشيح .

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

راسب — (ذائب) كلوريد الفضة الامونياكي

ويتم الكشف عن وجود ايون الفضة في الراشح باحدى الطريقتين ..

1. اضافة حامض النتريك المخفف ، لتكوين راسب ابيض من $AgCl$.

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \longrightarrow AgCl \downarrow + 2NH_4NO_3$$

ذائب — راسب ابيض

2. اضافة محلول يوديد البوتاسيوم (KI) ، لتكوين راسب اصفر من AgI .

$$Ag(NH_3)_2Cl + KI \longrightarrow AgI \downarrow + KCl + 2NH_3$$

راسب اصفر

ج - الكشف عن الزئبق Hg .../

يتفاعل كلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2 مع الامونيا المضافة، مكوناً مزيج غير ذائب بلون الاسود دلالة على وجود الزئبق Hg

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow Hg(NH_2)Cl \downarrow + Hg \downarrow + NH_4Cl$$

راسب ابيض — راسب اسود

ثم يضاف للمزيج الماء الملكي (مزيج $3HCl + HNO_3$) لتحويل الزئبق (راسب) الى ملح ذائب يشكل $HgCl_2$.

ويتم الكشف عن وجود الزئبق باضافة كلوريد القصدير II ($SnCl_2$) مكوناً راسب ابيض من Hg_2Cl_2 الذي يتحول الى راسب اسود (بوجود زيادة من $SnCl_2$) دلالة على وجود الزئبق (Hg) .

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2 \downarrow$$

راسب ابيض

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2Hg \downarrow$$

راسب اسود

س2 .../

اكمل المعادلات التالية ذاكراً صفات الناتج ؟ .

[1] $PbCl_2 \xrightarrow[\text{ماء مغلي}]{K_2CrO_4} PbCrO_4 \downarrow + 2KCl$

راسب — راسب اصفر

[2] $AgCl \xrightarrow{NH_3} [Ag(NH_3)_2]Cl \xrightarrow{HNO_3} AgCl \downarrow + 2NH_4NO_3$

راسب — معقد ذائب — راسب ابيض

[3] $Hg_2^{+2} \xrightarrow[\text{مخفف}]{HCl} Hg_2Cl_2 \xrightarrow{NH_3} Hg(NH_2)Cl \downarrow + Hg \downarrow + NH_4Cl$

راسب ابيض — اسود

$$\xrightarrow[(3HCl + HNO_3)]{\text{ماء ملكي}} HgCl_2 \xrightarrow{SnCl_2} Hg_2Cl_2 \downarrow \xrightarrow{SnCl_2} 2Hg \downarrow$$

ابيض — اسود

أمثلة محلولة وغير محلولة .../

1 مثال ../

محلول يحتوي على ايون واحد .. كيف يمكن اثبات ان هذا الايون هو ايون الرصاص ؟.

الحل .. يتم اضافة الكاشف الخاص بالرصاص، وهي كرومات البوتاسيوم نلاحظ تكون راسب اصفر من كرومات الرصاص

$$Pb^{+2} + K_2CrO_4 \longrightarrow PbCrO_4 \downarrow + 2K^+$$

راسب اصفر

> لاحظ بدقة .. يمكن اضافة الكاشف مباشره الى المحلول عند وجود ايون واحد ذائب فيه بدون الحاجه الى ترسيبه

2 مثال ../

لديك المواد والايونات التالية في محلول واحد (Cr^{+3} ، $AgCl$ ، Al^{+3} ، As^{+3} ، NH_4^{+1}) كيف يمكن فصلها والكشف عن الفضة

3 مثال ../

لديك محلول يحتوي على ايونات الكوبلت وعلى ايونات الحديد III ، حيث تم امرار غاز H_2S بوجود NH_4OH و NH_4Cl .. وضح اي من الايونين سوف يترسب اولاً ولماذا ؟.

4 علل ../

لا يمكن اضافة الكواشف على المواد المترسبة مباشره ؟.

5 علل ../

لا يمكن ترسيب ايونات الباريوم فيل ايونات المتميز عند عمليات الفصل عند وجودهما بنفس المحلول ؟.

التحليل الكمي ..

وهي مجموعة من طرائق التحليل الكيميائي ، للحصول على معلومات تخص كمية المكون (المادة المراد تحليلها) في كمية معينة من النموذج ، مثل تعيين النسبة المئوية للحديد في نموذج صخري .

* يعبر عن التحليل الكمي من خلال مايلي
أ - بدلالة اجزاء من المكون (في مئة جزء ، في الف جزء ... الخ)
ب - بدلالة كتلة او حجم المكون ضمن حجم معين من النموذج .
ج - بدلالة الكسر المولي .

* لانجاز التحليل الكمي يجب اجراء مايلي ..
أ - قياس كمية النموذج قيد الدراسة .
ب - قياس كمية المكون والموجود ضمن النموذج .

* من الكميات التي تقاس اثناء التحليل هي الحجم او الكتلة او شدة اللون او الامتصاص

الخطوات التي تسبق عملية التحليل الكمي ..

1. النمذجة .. / طريقة الحصول على نموذج بشكل صحيح .
2. اعداد النموذج .. / طحن ومزج ومجانسة النموذج الصلب والتخلص من الرطوبة .
3. قياس النموذج .. / معرفة كتلة او حجم النموذج بدقة .
4. اذابة النموذج .. / وهي اذابة النموذج بشكل تام في مذيب مناسب للحصول على محلول يصلح لعملية التحليل الكمي .
5. فصل المتداخلات .. / وهي فصل المكونات التي تسبب تداخلاً في عمليات التحليل المطلوبة .

اقسام التحليل الكمي ..

1. التحليل الكيميائي الكمي ... (يعتمد على الطرق الكلاسيكية) ويشمل ..
أ - التحليل الوزني .. (يعتمد على قياس الاوزان)
ب - التحليل الحجمي (يعتمد على قياس الحجوم)
2. التحليل الآلي ... (يعتمد على استعمال الاجهزة)

التحليل الوزني ..

وهو احد طرق التحليل الكيميائي الكمي ، الذي يعتمد على عزل وقياس كتلة ماده ذات تركيب كيميائي معلوم وذو صله كيميائية بالمكون المراد تقديره بشكل نقي وكمي من كتلة معلومه من العينة المراد تقديرها .

* يعتمد على تحويل المكون الى مركب نقي ومستقر ويمكن حساب وزنة بدقة من خلال معرفة الصيغة الكيميائية .

طرق التحليل الوزني ..

1. طرائق التطاير
2. طرائق الترسيب
3. طرائق الترسيب الكهربائي
4. طرائق فيزيائية اخرى

طرائق التطاير ..

وهي مجموعه من طرائق التحليل الوزني .. والتي تعتمد على ازاله المكون المتطاير (المتحول الى غاز) الموجود في العينة ثم ايجاد كتلتة بالطريقة المباشره وغير المباشره.

وسائل طرائق التطاير ..

1. الحرق البسيط .. وهي التسخين بدرجات الحراره العالية في الهواء .
2. معامله العينة مع كواشف كيميائية لتحويل جميع اجزاء العينة لحاله متطايره وترك المكون المراد تحليلة بحاله غير متطايره ثم حساب الكتلة .

حساب الكتلة بطرق التطاير ..

1. التطاير المباشر (زياده الوزن) ..

وهي احد طرق التطاير ، لحساب كتلة الجزء المتطاير من العينة من خلال امتصاص الماده المتطايره بوسط مناسب ، ثم حساب كتلتها من الزياده الحاصله بكتلة الوسط الماص .

مثلاً .. لحساب كتلة CO_2 في $CaCO_3$ نعامل العينة مع HCl

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

تطاير

حيث يتم امتصاص CO_2 المتطاير بوسط ماص مناسب (قطعة من الاسبستوس المشبعة $NaOH$) ثم يمرر الغاز على ماده مجففة، ثم نحسب الكتلة من الزياده الحاصله بكتلة الوسط الماص.

ثم نطبق القانون التالي لحساب كتلة احد مكونات الجزء المتطاير

للتطاير المباشر ⟸

$$\frac{m\,(\text{المكون})}{m\,(\text{العينة})} = \frac{M\,(\text{المكون})}{M\,(\text{العينة})}$$

m = الكتلة (g او mg)

M = الكتلة المولية (g/mol)

ثم نطبق القانون التالي لحساب النسبة المئوية للمكون

$$\%\ \text{المكون} = \frac{m\,(\text{المكون})}{m\,(\text{النموذج الاصلي})} \times 100$$

مثال آخر .. عند تسخين كتلة معلومه من كلوريد الباريوم المائي ثم امتصاص بخار الماء المتطاير (ماء التبلور) بوسط مناسب ثم حساب كتلته

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow[\text{للماء}]{\text{امتصاص}} BaCl_2 + \underset{\text{متطاير}}{2H_2O}\uparrow$$

② التطاير الغير المباشر (فقدان الوزن) ..

وهو احد طرق التطاير، لحساب كتلة الجزء المتطاير من خلال النقص الحاصل بكتلة العينة قبل وبعد عملية التطاير (التسخين).

كتلة العينة بعد التسخين − كتلة العينة قبل التسخين = كتلة المتطاير

فمثلاً.. نسخن عينة من كلوريد الباريوم المائي في جو مفتوح، حيث يسمح لبخار الماء بالتطاير بالهواء (يهمل)، ثم نحسب كتلة الجزء الغير متطاير $BaCl_2$ وحساب كتلة الماء من الفرق الحاصل بكتلة العينة قبل وبعد التطاير من خلال القانون اعلاه

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\text{تسخين}} BaCl_2 + 2H_2O\uparrow$$

مثال ..١

تم تحليل عينة كتلتها (1.451 g) من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ لمعرفة النسبة المئوية لماء التبلور بطريقة التطاير الغير مباشر .. حيث تم تسخين العينة لدرجة 125°C وبعد التبريد وجدان كتلة الجزء الغير المتطاير (1.236 g) احسب النسبة المئوية لماء التبلور في العينة ؟

الحل

$$\underset{\text{قبل التسخين}}{BaCl_2 \cdot 2H_2O} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{بعد التسخين}}{BaCl_2} + \underset{\text{متطاير}}{2H_2O}\uparrow$$

$$m(H_2O) = m(BaCl_2 \cdot 2H_2O) - m(BaCl_2)$$
$$= 1.451 - 1.236$$
$$= 0.215\ g$$

$$\%H_2O = \frac{m(H_2O)}{m(BaCl_2 \cdot 2H_2O)} \times 100$$

$$= \frac{0.215}{1.451} \times 100 = 14.81\%$$

لاحظ بدقة .. يسمى الماء الداخل في تركيب الاملاح بماء التبلور

مثال ..١

تم تحليل مركب عضوي لمعرفة النسبة المئوية بالتطاير المباشر ، حيث تم حرق 15.24 mg منه بالاوكسجين وامتصاص CO_2 بوسط مناسب ، حيث وجدان كتلة CO_2 هي 22.36 mg احسب %C علماً ($M\ CO_2 = 44\ g/mol$) ($M\ C = 12\ g/mol$) ؟

الحل

$$C \xrightarrow{\text{حرق في } O_2} CO_2\uparrow$$

∵ عدد مولات الكاربون المحترق يساوي عدد مولات CO_2 المتطاير

$$\therefore \frac{m(C)}{m(CO_2)} = \frac{M(C)}{M(CO_2)}$$

$$m(C) = \frac{22.36 \times 12}{44} = 6.1\ mg$$

$$\%C = \frac{m(C)}{m(\text{الاصلي})} \times 100 = \frac{6.1}{15.24} \times 100 = 40\%$$

لاحظ بدقة .. ماذا نفعل اذا كان عدد مولات (C) لا يساوي عدد مولات CO_2

س٦ ..

تم تحليل سبيكة البلاتين، يحرق 1.4 g منها بالاوكسجين، فوجدان كتلة CO_2 بعد الحرق 2.2 mg .. احسب النسبة المئوية للكاربون بالعينة علماً (C = 12، O = 16) ؟

الحل

$$M\,CO_2 = 1\times12 + 2\times16 = 44\ g/mol$$

$$\frac{m(C)}{m(CO_2)} = \frac{M(C)}{M(CO_2)} \Rightarrow m(C) = \frac{12\times2.2}{44} = 0.6\,mg$$

$$0.6\,mg \times \frac{1\,g}{1000\,mg} = \frac{0.6}{1000} = 0.0006\,g$$

$$\%C = \frac{m(C)}{m(\text{الاصلي})}\times100 = \frac{0.0006}{1.4}\times100 = 0.043\%$$

س٧ ..

عند حرق (5.7 mg) من مركب عضوي نتج 14.4 mg من غاز CO_2 و 2.5 mg من بخار الماء .. احسب النسبة المئوية للكاربون والهيدروجين في المركب (H = 1، C = 12، O = 16) ؟

الحل

$$M\,CO_2 = 12 + 2\times16 = 44\ \frac{g}{mol}$$

$$\frac{m(C)}{m\,CO_2} = \frac{M\,C}{M\,CO_2}$$

$$m(C) = \frac{14.4\times12}{44}$$

$$m(C) = 3.92\,mg$$

$$\%C = \frac{m(C)}{m(\text{الاصلي})}\times100$$

$$\%C = \frac{3.92}{5.7}\times100$$

$$\%C = 68.9\%$$

$$M(H_2O) = 2\times1 + 16 = 18\ \frac{g}{mol}$$

$$\frac{m(H)}{m(H_2O)} = \frac{M(H)}{M(H_2O)}$$

$$m(H) = \frac{2\times1\times2.5}{18}$$

$$= 0.277\,mg$$

$$\%H = \frac{m(H)}{m(\text{الاصلي})}\times100$$

$$= \frac{0.277}{5.7}\times100 = 4.9\%$$

> لاحظ بدقة ..
> عندما تكون عدد ذرات العنصر بالعينة اكثر من واحد، فيجب ضرب كتلة العنصر الناتجة من قانون النظائر المباشر بعدد ذرات العنصر بالعينة

طرائق الترسيب ..!

وهي مجموعة من طرائق التحليل الوزني ، والمعتمدة على تحويل المكون المراد تقديره بالعينة الى مركب نقي ومستقر كيميائياً وذو صيغة كيميائية معلومة وقابلة للوزن عن طريق تفاعلات الترسيب .

خطوات التحليل بالترسيب ..!

1. اذابة كتلة معلومة وموزونة من العينة بمذيب مناسب .
2. ترسيب المكون على هيئة مركب شحيح الذوبان (راسب) وبصيغة كيميائية معلومة (صيغة الترسيب) من خلال تفاعله مع كاشف كيميائي مناسب (عامل مرسب) .
3. فصل وعزل الراسب من محلول الترسيب بالترشيح
4. غسل الراسب باضافة غسيل ملائم للتخلص من الملوثات العالقة على السطح اعتماداً على الشروط التالية ..

شروط محاليل الغسيل:
- أ - لا يؤثر على ذوبانية الراسب ويساعد على ذوبان الملوثات فقط
- ب - ان لا يكون مركبات متطايرة مع الراسب .
- ج - سهل التطاير للتخلص منه لاحقاً

5. تجفيف الراسب بتحويل صيغة الترسيب الى صيغة وزنية اما بالتجفيف (حوالي $100°C$) او بالحرق ($1000°C$) للتخلص من رطوبة الراسب

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \xrightarrow[\text{تجفيف}]{130°C} CaC_2O_4 + H_2O\uparrow$$

صيغة راسب — صيغة وزنية

6. وزن الراسب وايجاد الكتلة بدقة .

عوامل نجاح عملية التحليل الوزني ..!

1. ان يكون الراسب غير ذائب لعدم حصول خسارة للمكون عند عملية الترشيح .
2. ان يكون الراسب بلوري وحجم الدقائق كبيراً لكي يكون اقل عرضة للتلوث ولا تمر من خلال ورقة الترشيح ولا يتأثر بعملية غسل الراسب .

(٢) امكانية تحويل الراسب الى مادة نقية وذات صيغة كيميائية معلومة وثابتة بالتجفيف او الحرق او معاملة الراسب بالكواشف الكيميائية .

قابلية فصل الراسب بالترشيح ونقاوته ../

تعتمد عملية فصل الراسب ونقاوته على حجم دقائق الراسب ..

* الراسب ذو الدقائق الكبيرة ، يمكن فصلها بشكل تام وبسرعه وبسهوله وتكون اقل عرضة للتلوث (ذات نقاوة عالية) .
* الراسب ذو الدقائق الصغيرة ، فيستخدم وسط ترشيح ذات مسامات صغيرة مسبباً صعوبة وبطء عملية الفصل

العوامل المؤثرة على حجم دقائق الراسب ../

توجد عوامل تؤثر على حجم الدقائق تخص نوع الراسب وبعضها يخص الظروف التي تجري بها عملية الترسيب .

فاما نحصل على راسب بشكل عالق غروي (قطرها 10^{-6} mm -10^{-4}) حيث تبقى هذه الدقائق عالقة بالمحلول ولايمكن فصلها بالترشيح .

او نحصل على راسب بلوري ذو دقائق كبيرة تنفصل عن محلول الترسيب ويمكن ترشيحها بسهوله .

لذا فان اهم العوامل (الشروط) المؤثرة على حجم الدقائق والحصول على راسب بلوري هي .. (٢٠١٣/٢)

(١) طبيعة الراسب وتركيبة الكيميائي ../ فمثلاً يميل $BaSO_4$ الشحيح الذوبان لتكوين راسب افضل من $AgCl$

(٢) ذوبانية الراسب ../ الرواسب الكثيرة الذوبان في محيط الترسيب تميل لتكوين رواسب بلورية .. والعكس صحيح .

(٣) درجة الحرارة ../ ارتفاع درجات الحرارة يعمل على تكوين راسب متبلور لزيادة الذوبانية اي بطء عملية الترسيب واتاحه الوقت لبناء البلورات

(٤) تركيز المواد المشتركة بالترسيب ../ يفضل ان تكون محاليل المكون والعامل المرسب مخففة ، مع اضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك المستمر لاتاحه الوقت الكافي لبناء البلورات وتكوين راسب متبلور .

التركيب الكيميائي للراسب وحسابات الترسيب ..

$$Ba^{+2} + SO_4^{-2} \rightleftharpoons BaSO_4 \xrightarrow[\text{تجفيف}]{\text{فصل}} BaSO_4$$

المكون — عامل مرسب — صيغة ترسيب — صيغة وزنية

توضح المعادلة استخدام العامل المرسب للحصول على صيغة الترسيب ، وبعد التجفيف او الحرق نحصل على الصيغة الوزنية

* قد تكون الكتلة النهائية (الصيغة الوزنية) لاتمثل المكون ، بل تمثل مادة اخرى تحتوي في تركيبها على المكون .. عندها يمكن حساب كتلة المكون من وزن الراسب عن طريق الربط بينهما بواسطة المعامل الوزني .

المعامل الوزني Gf ..

وهو النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره الى الكتلة المولية للصيغة الوزنية (الراسب) شرط ان تحتوي الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (جزيئات المكون) المراد تقديره .

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M\ (\text{المكون})}{M\ (\text{صيغة وزنية})}$$

Gf = المعامل الوزني (بدون وحدات)

a, b = اصغر الاعداد لجعل الصيغتين في البسط والمقام لها نفس عدد ذرات المكون

* تستخدم a, b عند وجود ذرة مشتركة في البسط والمقام ، ويهمل الاوكسجين حتى لو كان مشتركاً في الصيغتين .

* لحساب كتلة المكون نطبق ..

$$m\ (\text{المكون})\ g = Gf \times m\ (\text{الوزنية})\ g$$

* لحساب النسبة المئوية نطبق ..

$$\%\ (\text{المكون}) = \frac{Gf \times m\ (\text{الوزنية})}{m\ (\text{النموذج الاصلي})} \times 100$$

مثال../

احسب المعامل الوزني للكلور ($M = 35.5\ g/mol$) في راسب AgCl ($M = 143.5\ \frac{g}{mol}$)

الحل

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Cl}{M\ AgCl} = \frac{1}{1} \times \frac{35.5}{143.5} = 0.25$$

س ٤..../

احسب المعامل الوزني للحديد ($M = 56\ g/mol$) في Fe_2O_3 ($M = 160\ g/mol$)

الحل

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Fe}{M\ Fe_2O_3} = \frac{2}{1} \times \frac{56}{160} = 0.7$$

س ٣..../

أكمل الجدول التالي..../

المكون	الهيئة الوزنية	Gf	المقدار
I	AgI	$\frac{1}{1} \times \frac{M\ I}{M\ AgI}$	0.54
Ni	$Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$	$\frac{1}{1} \times \frac{M\ Ni}{M\ Ni(C_4H_7N_2O_2)_2}$	0.20
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$\frac{2}{3} \times \frac{M\ Fe_3O_4}{M\ Fe_2O_3}$	0.96
MgI_2	AgI	$\frac{1}{2} \times \frac{M\ MgI_2}{M\ AgI}$	0.60
$NH_4Al(SO_4)_2$	Al_2O_3	$\frac{2}{1} \times \frac{M\ NH_4Al(SO_4)_2}{M\ Al_2O_3}$	4.64

س..../

احسب المعامل الوزني لما يلي وحسب الجدول ج.

المكون	الهيئة الوزنية	Gf	المقدار
$MgCl_2$	AgCl	$\frac{1}{2} \times \frac{M\ MgCl_2}{M\ AgCl}$	0.33
Cr	Ag_2CrO_4	$\frac{1}{1} \times \frac{M\ Cr}{M\ Ag_2CrO_4}$	0.15
Pb_3O_4	PbO_2	$\frac{1}{3} \times \frac{M\ Pb_3O_4}{M\ PbO_2}$	0.955
K_2SO_4	$(C_6H_5)_4BK$	$\frac{1}{2} \times \frac{M\ K_2SO_4}{M\ (C_6H_5)_4BK}$	0.243

س ...١
احسب المعامل الوزني الى $Na_5P_3O_{10}$ $(M = 368\ g/mol)$ في $Mg_2P_2O_7$ $(M = 222.6\ g/mol)$.؟

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Na_5P_3O_{10}}{M\ Mg_2P_2O_7} = \frac{2}{3} \times \frac{368}{222.6} = 1.62$$

مثال ...١
ما كتلة اوكسيد الكالسيوم (CaO) الناتج من حرق $3164\ g$ من اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 $(Ca = 40\ ،\ C = 12\ ،\ O = 16)$.؟

الحل

$$CaC_2O_{4(s)} \xrightarrow{\text{حرق}} CaO + CO_2\uparrow + CO\uparrow$$

$$M(CaO) = 40\times1 + 1\times16 = 56\ g/mol$$
$$M(CaC_2O_4) = 40\times1 + 2\times12 + 4\times16 = 128\ g/mol$$

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M\ CaO}{M\ CaC_2O_4} = \frac{1}{1} \times \frac{56}{128} = 0.4375$$

$$m(CaO) = Gf \times m(CaC_2O_4)$$
$$= 0.4375 \times 3164 = 1384.25\ g$$

س ...١
تمت معاملة $120\ mg$ من مركب عضوي مع حامض النتريك ثم اضيف لمحلول النموذج الناتج كمية من نترات الفضة لترسيب محتوى المركب من الكلور كمياً بهيئة كلوريد الفضة ، احسب النسبة المئوية للكلور $(M = 35.5\ g/mol)$ على ان كتلة كلوريد الفضة المترسبة $153\ mg$ حيث $(M\ AgCl = 143.5\ g/mol)$.؟

الحل

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Cl}{M\ AgCl}$$
$$= \frac{1}{1} \times \frac{35.5}{143.5} = 0.247$$

$$\%Cl = \frac{Gf \times m(\text{وزنية})}{m(\text{عينة})} \times 100$$

$$\%Cl = \frac{0.247 \times 153}{120} \times 100 = 31.5\%$$

لاحظ بدقة .. تم حساب $M\ Cl$ على انها Cl وليس Cl_2

س ٦ / ... وزاري

تم ترسيب محتوى الالمنيوم في عينة كتلتها 0.764 g بعد اذابتها على هيئة $Al_2O_3 . xH_2O$ باستعمال NH_4OH ، وبعد فصل الراسب وغسلة وتجفيفة تحول الى Al_2O_3 احسب .. ① عين صيغة الترسيب والصيغة الوزنية في التحليل .
② هل يمكن استعمال صيغة الترسيب كصيغة وزنية .. ③ احسب النسبة المئوية Al_2O_3 $(M = 102\ g/mol)$ بالعينة علماً ان الكتلة النهائية للصيغة الوزنية 0.127 g .. ④ احسب النسبة المئوية للالمنيوم $(M = 27\ g/mol)$

الحل

① صيغة الترسيب $Al_2O_3 . xH_2O$ والصيغة الوزنية Al_2O_3

② لا يمكن ذلك .. لان عدد جزيئات الماء مجهولة

③

$$\%\ Al_2O_3 = \frac{m(Al_2O_3)}{m(\text{العينة})} \times 100$$

$$= \frac{0.127}{0.764} \times 100 = 16.62\%$$

④

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Al}{M\ Al_2O_3} = \frac{2}{1} \times \frac{27}{102} = 0.5294$$

$$\%\ Al = \frac{Gf \times m(\text{الوزنية})}{m(\text{العينة})} \times 100$$

$$= \frac{0.5294 \times 0.127}{0.764} \times 100 = 8.8\%$$

س ٦ / ...

كم عدد غرامات يعني مكونات

ما عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب 1.67 g من يودات الرصاص $Pb(IO_3)_2$ $(O = 16 ،\ I = 127 ،\ K = 39 ،\ Pb = 207)$

عند عدم طلب النسبة المئوية لا يعطي اصلي

الحل

$$M\ (KIO_3) = 1 \times 39 + 1 \times 127 + 3 \times 16 = 214\ g/mol$$

$$M\ Pb(IO_3)_2 = 1 \times 207 + 2 \times 127 + 3 \times 2 \times 16 = 557\ g/mol$$

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M\ KIO_3}{M\ Pb(IO_3)_2} = \frac{2}{1} \times \frac{214}{557} = 0.768$$

$$m(KIO_3) = Gf \times m(\text{وزنية})$$

$$= 0.768 \times 1.67 = 1.102\ g$$

س١٦ ... ١٠٠٠ ✱ طريقة وزنية

تم تحليل احد هاليدات الباريوم $BaX_2 \cdot 2H_2O$ (X = هالوجين) بطريقة وزنية باذابة 0.266 g من هذا الملح في 200 ml من الماء واضافة زيادة من H_2SO_4 لاتمام ترسيب الباريوم Ba (M = 137 g/mol) بهيئة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ (M = 233 g/mol) علماً ان كتلة الراسب 0.254 g ما نوع الهالوجين

الحل

$$m(\text{مكون}) = Gf \times m(\text{وزنة})$$

$$0.254 = Gf \times 0.266 \Rightarrow Gf = \frac{0.254}{0.266} = 0.955$$

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M(\text{مكون})}{M(\text{وزنة})}$$

$$0.955 = \frac{1}{1} \times \frac{233}{M(\text{وزنة})} \Rightarrow M(\text{عينة}) = \frac{233}{0.955} = 244\ g/mol$$

$$M(BaX_2 \cdot 2H_2O) = 244$$

$$137 + 2X + 2 \times 18 = 244 \Rightarrow X = 35.5\ g/mol$$ (عنصر الكلور)

س١٧ ... ١٠٠٠ يكرر مرتين وزاري

عند اذابة 0.5 g من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم NaI (M = 150 g/mol) في الماء واضافة زيادة من $AgNO_3$ لترسيب ايون اليوديد بشكل تام، تم الحصول على 0.744 g من يوديد الفضة AgI (M = 235 g/mol) ... احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم من الملح غير النقي ؟.

الحل

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M\ NaI}{M\ AgI} = \frac{1}{1} \times \frac{150}{235} = 0.638$$

$$\%\ NaI = \frac{Gf \times m(\text{وزنة})}{m(\text{عينة})} \times 100$$

$$= \frac{0.638 \times 0.744}{0.5} \times 100 = 95\%$$

ملاحظة: كلمة (غير نقي) معناه عينة اصلية

س١٨ ... ١٠٠٠ اختيارات — الجواب ص 42

(٢) المعامل الوزني للالمنيوم في Al_2O_3 يساوي ... ؟ (علماً ان (Al = 27) ، (O = 16)) :

أ- 0.265 ب- 0.529 ج- 1.059

4) النسبة المئوية لمبيد الحشرات $C_{14}H_9Cl_5$ (DDT) في عينة غير نقية منه تم تحليل 0.74g منها وزنياً لتعطي 0.253g من AgCl هي..(علماً ان الكتل الذرية (Cl = 35.5)(H = 1)(C = 12)(Ag = 108)..

أ- 17% ب- 19% ج- 21%

5) تدعى الطريقة الوزنية المعتمدة على تسخين او حرق كتلة معينة من عينة في الهواء ثم ايجاد كتلة المكون المتطاير من الفرق الحاصل بكتلة العينة بـ ...؟

أ- تطاير مباشر ب- تطاير غير مباشر ج- الترسيب

6) في عمليات التحليل الوزني المعتمد على تفاعلات الترسيب فان...

أ- يفضل الحصول على راسب بشكل عالق غروي.
ب- " " " " متبلور.
جـ- لايهم نوع الراسب الذي يتم الحصول عليه.

7) تمثل النسبة بين الكتلة المولية للمكون الى الكتلة المولية للصيغة الوزنية على شرط ان تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (جزيئات المكون) بـ.

أ- صيغة الترسيب.
ب- الصيغة الوزنية.
جـ- بالمعامل الوزني.

مثال اضافي..

تكون راسب من AgCl بكتلة 6.2971g في محلول يحتوي 2.5682g من NaCl النقي باضافة $AgNO_3$ .. احسب الكتلة الذرية للصوديوم (Cl = 35.5 ، Ag = 108)

الحل

$$M(AgCl) = 108 + 35.5 = 143.5 \ g/mol$$

$$m(NaCl) = Gf \times m(AgCl)$$

$$2.5682 = Gf \times 6.2971$$

$$Gf = \frac{2.5682}{6.2971} = 0.407$$

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M\,NaCl}{M\,AgCl} \Rightarrow M(NaCl) = 0.407 \times 143.5 = 58.5 \frac{g}{mol}$$

$$M\,Na = 58.5 - 35.5 = 23 \ g/mol$$

قوانين التحليل الوزني

الترسيب

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M(\text{مكون})}{M(\text{وزنية})}$$

$$m(\text{مكون}) = G_f \times m(\text{وزنية})$$

او

$$\% = \frac{G_f \times m(\text{وزنية})}{m(\text{الاصلي})} \times 100$$

او

$$\% = \frac{m(\text{المكون})}{m(\text{الاصلي})} \times 100$$

التطاير

المباشر

$$\frac{m(\text{مكون})}{m(\text{عينة})} = \frac{M(\text{مكون})}{M(\text{عينة})}$$

الغير مباشر

$$m(\text{المتطاير}) = \text{قبل التسخين} - \text{بعد التسخين}$$

امثلة غير محلولة :-

1) اذا كان المعامل الوزني لتحليل مادة 0.3427 .. احسب كتلة النموذج في الحالات التالية 1) عند كل 0.01g من الراسب تساوي 1% من المادة المحللة 2) عندما تكون النسبة المئوية ضعف كتلة الراسب .

2) عينة كتلتها 1.5g مكونة من C ، H ، O ، تم حرقها فتكون 1.738g من CO_2 مع 0.117g من H_2O .. احسب %O بالعينة ؟ .

3) تم تسخين 3g من $CaCO_3$ (100 g/mol) لتتفكك الى CaO (56 g/mol) ، CO_2 (44 g/mol) احسب عدد مولات CO_2 المتطاير .

4) احسب كتلة $AlCl_3$ التي تساوي (تكافئ) 0.204g من $AgCl$.

5) تفككت 1.93g من $Na_2C_2O_4$ الغير نقي مكوناً 1.56g من Na_2CO_3 وغاز CO .. احسب نسبة نقاء العينة .

6) احسب كتلة CO_2 المتحرر من عينة كتلتها 1.2g تحتوي 44% من $MgCO_3$ ؟ .

التحليل الحجمي ... /
وهي احد طرق التحليل الكمي ، الذي يعتمد على قياس الحجم المستهلك من محلول الكاشف الكيميائي المعلوم التركيز عند تفاعله كمياً مع محلول المكون المراد تقديره والمجهول التركيز .

المحلول القياسي ... / محلول يحتوي حجم معين منه على كمية محدوده ومعلومه من الكاشف (غرامات ، مولات ، غرامات مكافئة ... الخ .)

طرق الحصول على المحاليل القياسية ... /
1) التحضير المباشر ... / وهي اذابة كتلة معلومه من ماده قياسية في حجم معلوم من المذيب ويسمى المحلول بالمحلول القياسي الاولي .

2) المعايره ... / عملية تعين تركيز المحلول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك منه والذي يتفاعل كمياً مع كمية معلومه من ماده قياسية ، وسيمى المحلول بالمحلول القياسي الثانوي .

شروط المواد القياسية ... /
1) ذات نقاوه عالية .
2) لا تتفاعل او تمتص مكونات الهواء (O_2 ، CO_2) ولا تتأثر بالضوء .
3) لها كتلة مكافئة عالية لتقليل الاخطاء الناتجة اثناء وزن المواد اللازمه لتحضير المحلول .
4) لها القابلية للذوبان في المذيب المستعمل في التحليل (الماء المقطر) .
5) غير سامه .
6) رخيصة الثمن ومتوفره .

التسحيح ... / وهي احدى عمليات التحليل الحجمي ، الناتجة من الاضافة التدريجية للمحلول القياسي من السحاحه الى المحلول المجهول التركيز في الدورق لحين الوصول لنقطة نهاية التفاعل ، لايجاد تركيز المحلول المجهول بدلالة تركيز المحلول القياسي من خلال قياس الحجوم المستهلكة بالعملية .

نقطة التكافؤ ... / وهي نقطة نظرية (افتراضية) ، تتكافئ عندها كمية الماده القياسية المضافة من السحاحه مع الكمية المجهوله الموجوده في الدورق المخروطي .

الدلائل ... / ماده كيميائية تضاف لمحلول التسحيح ولا تشترك في التفاعل ، بل يتغير لونها او احد صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند نقطة نهاية التفاعل

نقطة انتهاء التفاعل ... / وهي النقطة التي ينتهي عندها التفاعل في عملية التسحيح بين المادة القياسية والمادة المجهولة ، ويحدد موقعها عملياً اعتماداً على استخدام احد الدلائل المناسبة .

خطأ التسحيح ... / مقياس لمدى اختلاف موقع نقطة التكافؤ ونقطة نهاية التفاعل المقاسة عملياً في التسحيح .

علل ... / التحليل الحجمي اكثر شمولاً من التسحيح ؟ .

ج ... / لان التحليل الحجمي يشمل التسحيح ويشمل عمليات التحليل للغازات .

شروط التفاعلات الكيميائية في عمليات التسحيح ...

1. ان يكون التفاعل بسيطاً ، ويعبر عنه بمعادلة كيميائية موزونة بين المكون المراد تقديره كمياً والكاشف القياسي .
2. ان يتجه التفاعل باتجاه واحد (تفاعل غير انعكاسي) .
3. ان يكون التفاعل آني (سريع جداً) ويمكن اضافة العامل المساعد .
4. توفر وسيلة لتعين نقطة نهاية التفاعل عملياً .

اقسام التفاعلات الكيميائية في عمليات التسحيح ... /

1. تفاعلات الحوامض والقواعد (التعادل) ... /
وهي عملية تسحيح محلول قاعدة قوية مقابل حامض قوي او بالعكس . حيث تتحد ايونات H^+ مع ايونات OH^- وتكوين جزيئة الماء .
2. تفاعلات الاكسدة والاختزال ... /
وهي التفاعلات التي يحدث فيها تغير في اعداد التأكسد للمواد المشتركة فيها ، ويكون المحلول القياسي اما عامل مختزل او عامل مؤكسد .
3. تفاعلات الترسيب ... /
وهي التفاعلات التي تتحد فيها الايونات (عدا H^+ ، OH^-) لتكوين رواسب (مادة صلبة غير ذائبة) .

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$$

راسب ابيض

4. تفاعلات تكوين المعقد ... / وهي التفاعلات التي تتحد فيها الايونات (عدا H^+ و OH^-) لتكوين المعقدات ذات اواصر تناسقية وذائبة بالمحلول وقليلة التفكك .

$$2CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

طرق التعبير عن التركيز ...

1) التركيز المولاري M ... وهو عدد مولات المذاب في لتر واحد من المحلول ويكتب القانون بأحد الاشكال ..

$$M = \frac{n\,(mol)}{V\,(L)} = \frac{m}{M \times V(L)} = \frac{m \times 1000}{M \times V(ml)}$$

2) التركيز العياري N ...
وهو عدد المكافئات الغرامية للمذاب في لتر واحد من المحلول .

$$N = \frac{eq}{V}$$

N = العيارية (eq/L ، meq/ml)
eq = عدد المكافئات

* يمثل عدد المكافئات حاصل قسمة كتلة المذاب على الكتلة المكافئة .

$$eq = \frac{m}{EM}$$

m = كتلة المذاب (g)
EM = الكتلة المكافئة (g/eq)

$$\therefore N = \frac{\frac{m}{EM}}{V}$$

$$\therefore N = \frac{m}{EM \times V(L)} = \frac{m \times 1000}{EM \times V(ml)}$$

علل .. / يفضل استخدام التركيز العياري في عمليات التسحيح ؟.
ج .. / لتجنب الالتباس الحاصل من احتواء مول واحد من الماده على مول واحد او اكثر من الصنف الفعال المشترك في التفاعل اي يتم الاعتماد على المعادله الموزونة في تحديد الكميات المتكافئة بحالة التركيز المولاري ، ولا يتم الاعتماد على المعادله بحاله التركيز العياري .

علاقة المولارية والعيارية ...

يرتبط التركيزان بالعلاقة التالية ..

$$N = n \times M$$

n = عدد المكافئات (eq/mol)

الكتلة المكافئة EM ...

وهي كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مول واحد من المكون الفعال والتي تكافئ كمية ثابتة من مادة اخرى مثل 1.008g H_2 او 8g من O_2 او 1.008g من OH^-

علل .. / يمكن ان يكون لمركب واحد اكثر من كتلة مكافئة واحدة .؟

ج .. / لانها قيمة متغيرة ، تتغير حسب نوع التفاعل الذي تشترك فيه المادة

حساب الكتلة المكافئة ...

يختلف حساب الكتلة المكافئة حسب نوع التفاعل وكمايلي .... /

1 تفاعلات التعادل ... /

وتشمل تسحيح الحامض مقابل القاعدة او بالعكس وتكوين الاملاح وتشمل مايلي

أ - الكتلة المكافئة للحامض ... /

وهي كتلة الحامض التي تحتوي مول واحد من ذرات الهيدروجين (1.00g من الهيدروجين) القابلة للابدال في التفاعل

$$EM = \frac{Ma}{\text{عدد ذرات الهيدروجين (H)}}$$

الكتلة المولية للحامض = Ma

فمثلاً يكون لحامض H_2SO_4 قيمتين من الكتلة المكافئة ، حسب نوع التفاعل الداخل فيها فاما يفقد ذرة (H) واحد او يمكن ان يفقد ذرتين ($M\, H_2SO_4 = 98\, g/mol$)

$$EM(H_2SO_4) = \frac{98}{1} = 98$$ عندما يفقد ذرة واحدة

$$EM(H_2SO_4) = \frac{98}{2} = 49$$ عندما يفقد ذرتين

ب - الكتلة المكافئة للقاعدة .... /

وهي كتلة القاعدة التي تحتوي على مول واحد من مجاميع الهيدروكسيد (OH^-) القابلة للابدال (17.008 g من جذر OH)

$$EM = \frac{Mb}{\text{عدد مجاميع الهيدروكسيد } OH}$$

الكتلة المولية للقاعدة = Mb

جـ - الكتلة المكافئة للاملاح .... /

وهي كتلة الملح المتكون من مول واحد من الحامض او القاعدة

$$EM = \frac{\text{الكتلة المولية للملح}}{\text{عدد مولات الحامض او القاعدة}}$$

② تفاعلات الترسيب ....
وتشمل اما لترسيب الاملاح البسيطة او لتكوين المعقدات ...

أ - الكتلة المكافئة لترسيب الاملاح ....
وهي كتلة المادة التي تحتوي او تتفاعل مع مول واحد من ايون موجب احادي الشحنة (الذي يكافئ 1.008g من الهيدروجين) ..

$$EM = \frac{M \text{ الملح}}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{التكافؤ}}$$

ب - الكتلة المكافئة لتكوين المعقدات ....
وهي كتلة المادة التي تهب او تكتسب مزدوج الكتروني او اكثر ..

$$EM = \frac{M \text{ (المادة التي تهب او تكتسب)}}{\text{عدد المزدوجات الموهوبة او المكتسبة}}$$

③ تفاعلات التأكسد والاختزال ....
وهي كتلة الكاشف التي تتفاعل او تحتوي 1.008g من الهيدروجين او 8g من الاوكسجين .

$$EM \text{ (عامل مؤكسد)} = \frac{M}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة}}$$

$$EM \text{ (عامل مختزل)} = \frac{M}{\text{عدد الالكترونات المفقودة}}$$

$$\Rightarrow EM = \frac{M \text{ للعامل المؤكسد او المختزل}}{\text{الفرق بعدد الالكترونات}}$$

* يحدث انتقال بالالكترونات من المادة المختزلة الى المؤكسدة ، فيتغير عدد تأكسد كل منهما .. ويمثل الفرق بأعداد التأكسد مساوياً لعدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة ، مع الاخذ بنظر الاعتبار عدد الذرات المشمولة بالتغير في الجزيئة الواحدة (المول الواحد) .. ولمعرفة ذلك يجب حساب اعداد التأكسد الذي يتم من خلال العلاقتين التالية ..

① المجموع الجبري لاعداد تأكسد عناصر المركب = صفر
② المجموع الجبري لاعداد تأكسد الايون = شحنة الايون

مثال ../
احسب عدد تاكسد ماتحته خط للمركبات التالية

1. $H_3\underline{P}O_4$
$3\times1 + P + (4\times-2) = 0$
$P = 5$

2. $\underline{S}O_4^{-2}$
$S + (4\times-2) = -2$
$S = 6$

3. $\underline{Na}_2CO_3$
$2Na + (1\times4) + (3\times-2) = 0$
$Na = \frac{2}{2} = 1$

اعداد تاكسد للحفظ
$O = -2$
$H = +1$
$C = +4$
هالوجين $= -1$

علاقة الكتلة المولية والكتلة المكافئة .../

$$EM = \frac{M}{\eta}$$

EM = الكتلة المكافئة (g / eq او mg / meq)
M = الكتلة المولية (g / mol)
η = عدد مولات الجزء الفعال (eq / mol) $\geq$ 1

حساب قيمة η .../

1. اذا كان نوع التفاعل معلوم .. فيتم الاعتماد عليه في تحديد نوع القانون
2. اذا كان نوع التفاعل مجهول .. فهو حامض اذا كان يحتوي على (H) او قاعده (يحتوي OH) والا فهو ملح ...

والملح باربع انواع ..

أ- معقد .. عند وجود قوسين مربعين [ ] او عندما يرتبط الفلز بعدد من الذرات اكثر من عدد تاكسده المعتاد .
ب- اكسده واختزال .. عندما يوجد عنصر بالملح يكون عدد تاكسده بالمتفاعلات يختلف عما هو في النواتج وغالباً ما يكون العناصر التالية
{ Fe ، S ، I ، Cr ، Mn ... }
ج- تعادل .. عندما يتفاعل الملح مع حامض (او H^+) او مع قاعده .. وهنا تدخل عدد مولات H^+ او OH^- بالحساب
د- ترسيب .. ماعدا الحالات اعلاه ويكون الراسب مادة صلبة (s) .

مثال../
احسب الكتلة المكافئة الى $K_2Cr_2O_7$ وحسب التفاعل

$$K_2Cr_2O_7 \longrightarrow K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

$$(2\times+1) + 2X + (7\times-2) = 0$$

$$X = \frac{12}{2} = 6$$

$$(2X + 3\times-2) = 0$$

$$X = \frac{6}{2} = 3$$

Cr^{+6} — الفرق $= 2\times3$ ، عدد الذرات المشمولة بالتغير $= 2$ → Cr^{+3} $\Rightarrow \eta = 6\ eq/mol$

$$EM(K_2Cr_2O_7) = \frac{294}{6} = 49\ g/eq$$

مثال../
احسب الكتلة المكافئة الى (Na_2CO_3) وحسب المعادلة

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$EM(Na_2CO_3) = \frac{M}{\text{عدد مولات } H^+} = \frac{106}{2} = 53\ g/eq$$

مثال../
احسب الكتلة المكافئة لبرمنكنات البوتاسيوم حسب التفاعل

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2O + 2MnO + 5O$$

$$1 + Mn + (4\times-2) = 0 \qquad Mn + (-2) = 0$$

Mn^{+7} — الفرق $5 = 1\times5$ ، عدد الذرات المتحولة $= 1$ → Mn^{+2} $\Rightarrow \eta = 5\ eq/mol$

$$EM = \frac{M\ KMnO_4}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة}} = \frac{158}{5} = 31.6\ g/eq$$

مثال../
احسب الكتلة المكافئة لكل من المواد المشتركة في التفاعلات الاتية ...

[1] $Pb(NO_3)_{2\,(aq)} + 2KI_{(aq)} \longrightarrow PbI_{2\,(s)} + 2K^+_{(aq)} + 2NO_3^{-1}{}_{(aq)}$

$$EM(Pb(NO_3)_2) = \frac{M\ Pb(NO_3)_2}{\eta} = \frac{M\ Pb(NO_3)_2}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{التكافؤ}}$$

$$= \frac{331}{2\times1} = 165.5\ g/eq$$

$$EM(KI) = \frac{M\ KI}{\eta} = \frac{166}{1\times1} = 166\ g/eq$$

2) $H_2SO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + 2Na^+_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)}$

$EM(H_2SO_4) = \frac{M\ H_2SO_4}{\eta} = \frac{98}{\text{عدد } H^+ \text{ المتأين}} = \frac{98}{2} = 49\ g/eq$

$EM(NaOH) = \frac{M\ NaOH}{\eta} = \frac{40}{\text{عدد } OH^-} = \frac{40}{1} = 40\ g/eq$

3) $5Fe^{+2} + MnO_4^- + 8H_3O^+ \rightleftharpoons 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 12H_2O$

أ- $Fe^{+2} \xrightarrow[1e]{\text{الفرق}} Fe^{+3} \Rightarrow \eta = 1\ eq/mol$

$\therefore EM(Fe) = \frac{M\ Fe}{\eta} = \frac{56}{1} = 56\ g/eq$

ب- $MnO_4^{-1} \longrightarrow Mn^{+2}$

$Mn^{+7} \xrightarrow[5e]{\text{الفرق}} Mn^{+2} \Rightarrow \eta = 5\ eq/mol$

$\therefore EM(MnO_4^{-1}) = \frac{M\ MnO_4^-}{\eta} = \frac{119}{5} = 23.8\ g/eq$

4) $AgNO_3 + 2KCN \rightleftharpoons [Ag(CN)_2] + 2K^+ + NO_3^{-1}$

$EM(AgNO_3) = \frac{M\ (AgNO_3)}{\eta} = \frac{M\ AgNO_3}{\text{عدد المزدوجات المكتسبة}} = \frac{170}{2} = 85\ g/eq$

$EM(KCN) = \frac{M\ KCN}{\eta} = \frac{M\ KCN}{\text{عدد المزدوجات الممنوحة}} = \frac{65}{1} = 65\ g/eq$

عدد المزدوجات الممنوحة هو زوج واحد قادم من CN ولكن عدد المزدوجات المكتسبة الى Ag داخل المعقد هو زوجين .

مثال ..

عند استعمال H_2SO_4 في تفاعلات التعادل تكون $(\eta = 2\ eq/mol)$ احسب عيارية هذا الحامض تركيزه $0.23\ mol/L$ ؟.

الحل

$N = \eta \times M = 2 \times 0.23 = 0.46\ eq/L$

ت ١٠٠

احسب قيم M ، n ، EM للمواد المبينة ادناه ؟

$Ag^{+1} + Br^{-1} \rightarrow AgBr$

أ- $AgNO_3$ بتفاعل الترسيب

$M(AgNO_3) = 108 + 14 + 3\times16 = 170\ g/mol$

n = عدد الايونات الموجبة x التكافؤ $= 1\times1 = 1\ eq/mol$

$EM(AgNO_3) = \frac{M\ AgNO_3}{n} = \frac{170}{1} = 170\ g/eq$

$Ba^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow BaSO_4$

ب- $BaCl_2$ بتفاعل الترسيب

$M(BaCl_2) = 137 + 35.5\times2 = 208\ g/mol$

n = عدد الايونات الموجبة x التكافؤ $= 2\times1 = 2\ eq/mol$

$EM(BaCl_2) = \frac{M\ BaCl_2}{n} = \frac{208}{2} = 104\ g/eq$

$Fe_2(SO_4)_3 + Pb^{+2} \rightarrow 3PbSO_4 + Fe^{+3}$

جـ- $Fe_2(SO_4)_3$ بتفاعل الترسيب

$M(Fe_2(SO_4)_3) = 56\times2 + 3(32 + 4\times16) = 400\ g/mol$

n = عدد الايونات الموجبة x التكافؤ $= 3\times2 = 6\ eq/mol$

$EM(Fe_2(SO_4)_3) = \frac{M\ Fe_2(SO_4)_3}{n} = \frac{400}{6} = 66.66\ g/eq$

$Na_2CO_3 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + CO_2 + H_2O$

د- Na_2CO_3 بتفاعل التعادل

$M(Na_2CO_3) = 2\times23 + 12 + 3\times16 = 106\ g/mol$

n = عدد H^+ المتأين $= 2\ eq/mol$

$EM(Na_2CO_3) = \frac{M\ Na_2CO_3}{n} = \frac{106}{2} = 53\ g/eq$

$2BaI_2 + Hg^+ \rightarrow HgI_4^{-2} + Ba^{+2}$

هـ- BaI_2 تفاعل تكوين معقد

$M(BaI_2) = 137 + 2\times127 = 391\ g/mol$

n = عدد المزدوجات الموهوبة $= 2\ eq/mol$

$EM(BaI_2) = \frac{M\ BaI_2}{n} = \frac{391}{2} = 195.5\ g/eq$

* لاحظ بدقة .. ان BaI_2 (الجزيئة الواحدة) يمنح (اليكندين I) زوجين الكترونين الى المعقد المتكون فتصبح قيمة (n = 2) لا غير .

ج- $Na_2S_2O_3$ يتفاعل اكسدة اختزال

$$2S_2O_3^{-2} \longrightarrow S_4O_6^{-2}$$

$$2S + (3 \times -2) = -2 \qquad 4S + (6 \times -2) = -2$$

$$S^{+2} \xrightarrow[\text{2 = عدد الذرات المشمولة}]{0.5 \times 2 = 1\bar{e}} S^{2.5} \Rightarrow n = 1\ eq/mol$$

$$M(Na_2S_2O_3) = 2 \times 23 + 2 \times 32 + 3 \times 16 = 158\ g/mol$$

n = الفرق بأعداد التأكسد $= 0.5 \times 2 = 1\ eq/mol$

$$EM(Na_2S_2O_3) = \frac{M(Na_2S_2O_3)}{n} = \frac{158}{1} = 158\ g/eq$$

ش ...٨/

ما الكتلة اللازمة من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ $(M = 294\ g/mol)$ لتحضير محلول بحجم $2L$ وبتركيز $0.12N$ من هذا الكاشف ليستعمل كعامل مؤكسد وحسب التفاعل

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6Fe^{+2} \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O + 6Fe^{+3}$$

$$2Cr + (7 \times -2) = -2$$

$$Cr^{+6} \xrightarrow[\text{2 = عدد الذرات المشمولة}]{3 \times 2 = 6} Cr^{+3} \Rightarrow n = 6\ eq/mol$$

$$EM = \frac{M(K_2Cr_2O_7)}{n} = \frac{294}{6} = 49\ g/eq$$

$$N = \frac{m}{EM \times V} \Rightarrow m = 0.12 \times 2 \times 49 = 11.76\ g$$

ش ...٩/

ما كتلة $NaOH$ اللازمة لتحضير $500ml$ من محلول تركيزه $(0.2\ M)$ علماً أن الكتلة الذرية $Na = 23$

$$M\ NaOH = 23 + 16 + 1 = 40\ g/mol$$

$$M = \frac{m \times 1000}{M \times V} \Rightarrow m = \frac{0.2 \times 40 \times 500}{1000} = 4g$$

س١١
١٠٠

احسب كتلة المذاب الموجودة في المحاليل الاتية [1] 350 ml من 0.125 M من نترات الفضة ، [2] 250 ml من 0.1 N من البوراكس $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ M تساوي 381 g/mol وحسب التفاعل

الحل [1]

$$B_4O_7^{-2} + 2H_3O^+ + 2H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3$$

$$M(AgNO_3) = 108 + 14 + 3 \times 16 = 170 \ g/mol$$

$$M = \frac{m \times 1000}{M \times V} \Rightarrow m = \frac{0.125 \times 170 \times 350}{1000} = 7.43 \ g$$

[2]

$$EM = \frac{M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}{\text{عدد } H^+ \text{ المتأينة}} = \frac{381}{2} = 191.5 \ eq/mol$$

$$m = \frac{EM \times N \times V}{1000} = \frac{191.5 \times 250 \times 0.1}{1000} = 4.762 \ g$$

لاحظ بدقة ١٠٠/ تم اختيار $n = 2$ لان المعادلة توضح تأين $2H^+$ ($2H_3O^+$) في المحلول المائي

س١١
١٠٠

يستعمل $KMnO_4$ كعامل مؤكسد في محيط متعادل لانتاج MnO_2 ، احسب n اي $KMnO_4$ واحسب عيارية محلولها الذي تركيزه المولاري = 0.05M ؟

$$MnO_4^{-1} \longrightarrow MnO_2$$

$$Mn^{+7} \xrightarrow[3e]{\text{الغزق}} Mn^{+4} \Rightarrow n = 3 \ eq/mol$$

$$N = n \times M = 3 \times 0.05 = 0.15 \ eq/L$$

س٩
١٠٠

احسب مولارية وعيارية $Ba(OH)_2$ هيدروكسيد الباريوم المحضر باذابة 9.5g منها في 2L من المحلول المستعمل (Ba = 137) ؟

الحل

$$M(Ba(OH)_2) = 137 + 2 \times 16 + 2 \times 1 = 171 \ g/mol$$

$$M = \frac{m}{M \times V} = \frac{9.5}{171 \times 2} = 0.027 \ mol/L$$

$$N = n \times M = 2 \times 0.027 = 0.055 \ eq/L$$

لاحظ بدقة... عند عدم وجود معادلة تأخذ n من الصيغة وتأخذ اعلى مقدار

س١ ...
ما تركيز كلوريد الصوديوم الناتج من ① مزج 10ml من 0.15M من NaCl مع 10ml من الماء المقطر.. ② مزج 10ml من 0.15M من NaCl مع 10ml من 0.3M من NaCl ؟

الحل
①
$$M_1V_1 = M_2V_2$$
$$0.15 \times 10 = M_2 \times 20 \Rightarrow M_2 = 0.075\ mol/L$$

② نستخدم قانون التخفيف لكل حالة مع الحجم الجديد ثم نجمع التركيزين

$$0.15 \times 10 = M_2 \times 20 \Rightarrow M_2 = 0.075\ mol/L$$
$$0.3 \times 10 = M_2 \times 20 \Rightarrow M_2 = 0.15\ mol/L$$
$$\therefore 0.075 + 0.15 = 0.225\ mol/L$$

نحسب عدد مولات كل اناء قبل المزج .
$$n = M \times V$$
$$n_1 = 0.15 \times 10 = 1.5\ mmol$$
$$n_2 = 0.3 \times 10 = 3\ mmol$$
نجمع المولات بعد المزج ونقسم على الحجم الجديد
$$M = \frac{n_1 + n_2}{V} = \frac{1.5 + 3}{20} = 0.225\ mmol/ml$$

لاحظ بدقة ...
نستخدم قانون التخفيف في
أ- عند اضافة الماء الى المحلول او بالعكس
ب- عند اضافة محلول على نفس المحلول ويختلف بالتركيز

س٢ ...
لديك محاليل لايون الكبريتات SO_4^{-2} تركيزه 0.1M ، احسب عيارية في التفاعلات التالية
① $Pb^{+2} + SO_4^{-2} \rightleftharpoons PbSO_4$
② $HCl + SO_4^{-2} \rightleftharpoons HSO_4^{-1} + Cl^{-1}$
③ $SO_4^{-2} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + 5H_2O$

الحل
① $N = n \times M$ = (عدد الايونات الموجبة x التكافؤ) x M
$= (2 \times 1) \times 0.1 = 0.2\ eq/L$

② $N = n \times M$ = (المتابعة H^+ , S) x M
$= 1 \times 0.1 = 0.1\ eq/L$

③ $N = n \times M$ = عدد الالكترونات المكتسبة x M
$2 \times 0.1 = 0.2\ eq/L$

س19 / ... وزاري

احسب الكتلة المكافئة وعيارية محلول تركيزه (6 M) من حامض الفسفوريك H_3PO_4 عند اشتراكه في التفاعلات التالية .. (M = 98 g/mol)

1. $H_3PO_4 + 3OH^- \rightleftharpoons PO_4^{-3} + 3H_2O$
2. $H_3PO_4 + 2NH_3 \rightleftharpoons HPO_4^{-2} + 2NH_4^+$
3. $H_3PO_4 + F^- \rightleftharpoons H_2PO_4^{-1} + HF$

الحل

1. $EM = \frac{M}{\eta} = \frac{98}{3} = 32.6 \ g/eq$

$N = \eta \times M = 3 \times 6 = 18 \ eq/L$

2. $EM = \frac{98}{2} = 49 \ g/eq$

$N = 2 \times 16 = 12 \ eq/L$

3. $EM = \frac{98}{1} = 98 \ g/eq$

$N = 1 \times 6 = 6 \ eq/L$

علل .. لحامض الفسفوريك عدة كتل مكافئة وكتلة مولية واحدة ؟

الجواب ص 42

س20 / اختيارات ..

1. قيمة η لملح كبريتات الحديد III $Fe_2(SO_4)_3$ المستعمل لترسيب Pb^{+2} هي ..

أ- 4 eq/mol ب- 5 eq/mol ج- 6 eq/mol

2. تعرف كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مول واحد من الجزء الفعال ب ....

أ- كتلة مكافئة ب- كتلة مولية ج- كتلة قياسية

9. عيارية المحلول الناتج من اذابة 13 g من العامل المؤكسد $K_2Cr_2O_7$ في 500 ml من الماء النقي

أ- 0.53 mol/L ب- 0.53 eq/L ج- 3.18 eq/L

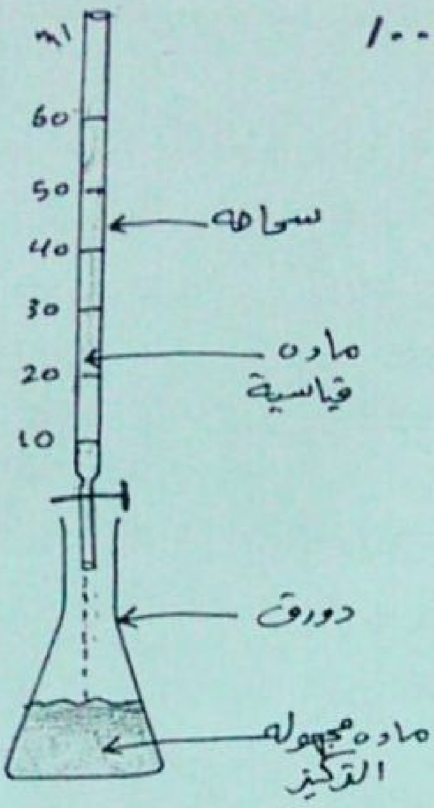
علل ما يلي ..

أ- تتساوى الكتلة المكافئة والمولية لحامض HCl ؟.

ب- يمكن ان يأخذ حامض الكبريتيك قيمتين مكافئة . ؟.

حسابات التحليل الحجمي (التسحيح) ....

في عملية التسحيح يتم اضافة محلول المادة القياسية (معلومة التركيز) على محلول المادة مجهولة التركيز .. وتحديد نقطة نهاية التفاعل من خلال التغير الحاصل بأحد صفات المحلول .. وعندها يمكن تطبيق العلاقة التالية



كمية المادة المعلومة = كمية المادة المجهولة

وتطبق حسب نوع التركيز ..

(مولارية) $M_1 V_1 = M_2 V_2$

(عيارية) $N_1 V_1 = N_2 V_2$

ادوات التحليل الحجمي ....

1. الدورق الحجمي .... / لقياس حجم المحلول اثناء عملية تحضيره .
2. السحاحه ... / لقياس حجم المحلول المستهلك في التسحيح .
3. الماصه ... / لقياس حجم معلوم من المحلول لغرض نقله من وعاء لآخر .

مثال ....

تم تسحيح (22.4 ml) من 0.098N الى حامض HCl القياسي مع محلول $Ba(OH)_2$ فكان حجم القاعدة المستهلك (20 ml) احسب كتلة $Ba(OH)_2$ على للتفاعل .. $(M = 171.3\ g/mol)$

$$Ba(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + 2H_2O$$

الحل

$$N_1 V_1 (HCl) = N_2 V_2 (Ba(OH)_2)$$

$$N (Ba(OH)_2) = \frac{0.098 \times 22.4}{20} = 0.1097\ eq/L\ (meq/ml)$$

$$EM (Ba(OH)_2) = \frac{M (Ba(OH)_2)}{2} = \frac{171}{2} = 85.7\ g/eq$$

$$N = \frac{m \times 1000}{EM \times V(ml)} \Rightarrow m = \frac{0.1097 \times 20 \times 85.5}{1000} = 0.187 g$$

مثال ..

في عملية تسحيح حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$ ($M = 90\ g/mol$) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم ، تطلب تسحيح (0.1743 g) من عينة غير نقية لهذا الحامض اضافة 39.82 ml من 0.09 M من محلول القاعده للوصول لنهاية التفاعل .. احسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة ؟ .

الحل نكتب المعادله ..

$$2NaOH + H_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

$$M_1V_1\ (H_2C_2O_4) = M_2V_2\ (NaOH)$$

$$= \frac{39.82 \times 0.09}{2} = 1.79\ mmol$$

$$1.79\ mmol \times \frac{1\ mol}{1000\ mmol} = 1.79 \times 10^{-3}\ mol$$

$$M = \frac{m}{M \times V} \Rightarrow m = 90 \times 1.79 \times 10^{-3} \times = 0.16\ g$$

$$\%\ H_2C_2O_4 = \frac{m(H_2C_2O_4)}{m(\text{العينة})} \times 100 = \frac{0.16}{0.1743} \times 100 = 91.8\%$$

س 15 ...

$$Ni^{+2} + 4CN^{-1} \longrightarrow [Ni(CN)_4]^{-2}$$ للتفاعل

تم تقدير محتوى النيكل في عينة بالتسحيح علماً ان 160 mg من العينه قد استهلكت في تسحيح 38.3 ml في محلول KCN القياسي بتركيز 0.137 N للوصول لنقطة نهاية التفاعل .. احسب النسبة المئوية لاوكسيد النيكل Ni_2O_3 ($M = 165.4\ g/mol$)

الحل

$$N_1V_1\ (Ni_2O_3) = N_2 \times V_2\ (KCN)$$

$$= 0.137 \times 38.3 = 5.25\ meq$$

$$EM\ (Ni_2O_3) = \frac{M\ Ni_2O_3}{\text{عدد المزدوجات المكتسبة}} = \frac{166}{8} = 20.75\ g/eq$$

$$m(Ni_2O_3) = N \times V \times EM = 5.25 \times 10^{-3} \times 20.25 = 0.108\ g$$

$$0.108\ g \times \frac{1000\ mg}{1\ g} = 108\ mg$$

$$\%\ Ni_2O_3 = \frac{108}{160} \times 100 = 67.5\%$$

لاحظ بدقة ..
عدد المزدوجات = 8 لوجود ذرتين Ni في Ni_2O_3 وكل واحده اكتسبت اربع مزدوجات

س ١٢ ... ١

تمت معايرة 0.958 g من عينة تحوي حامض الخليك ($M = 60$ g/mol) بالتسحيح مع NaOH القياسي بتركيز (0.225 N) .. فاذا علمت ان حجم القاعدة 33.6 ml احسب النسبة المئوية لحامض الخليك .. ؟ .

الحل

$$N_1V_1(CH_3COOH) = N_2V_2(NaOH)$$

$$= 0.225 \times 33.6 = 7.56\ meq = 7.56 \times 10^{-3}\ eq$$

$$EM(CH_3COOH) = \frac{60}{1} = 60\ g/eq$$

$$m(CH_3COOH) = N \cdot V \cdot EM = 7.56 \times 10^{-3} \times 60 = 0.4536\ g$$

$$\%\ CH_3COOH = \frac{0.4536}{0.958} \times 100 = 47.34\ \%$$

لاحظ بدقة .. قيمة (n) لحامض الخليك هو واحد بالرغم من وجود اربع ذرات (H) لان (H) الطرفية الوحيدة قابلة للتاين .

س ٨ ... ١

ماهي مولارية محلول حامض HCl علماً ان 36.7 ml منه يكافئ 43.2 ml من محلول 0.236 M الى NaOH .؟

الحل

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$M(HCl) = \frac{0.236 \times 43.2}{36.7} = 0.277\ mol/L$$

س ١١ ... ١

ماحجم برمنكنات البوتاسيوم الذي تركيزه (0.2 M) لتسحيح 40 ml من 0.1 M لكبريتات الحديد II في محيط حامضي وحسب المعادلة .. ؟ .

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$M_1V_1(KMnO_4) = M_2V_2(FeSO_4)$$

$$\frac{0.2 \times V}{2} = \frac{0.1 \times 40}{10}$$

$$V = \frac{2 \times 0.1 \times 40}{0.2 \times 10} = 4\ ml$$

س٤ ... (خارج القطر 2013) (وزاري 2014)

تمت معايرة 50 ml من محلول حامض HIO_3 ($M = 176\ g/mol$) بالتسحيح مع $NaOH$ القياسي بتركيز ($0.145N$) فاذا علمت ان حجم القاعدة المضاف بلغ 45.8 ml احسب .. ١ التركيز العياري لحامض HIO_3 .. ٢ ماهي عيارية الحامض نفسه عند استعماله في تقدير الحديد وحسب المعادلة ..

$$HIO_3 + 4FeCl_2 + 5H_3O^+ + 6Cl^- \rightarrow 4FeCl_3 + ICl_2^- + 8H_2O$$

الحل

١ $N_1V_1 = N_2V_2 \Rightarrow N_1 = \frac{0.145 \times 45.8}{50} = 0.132\ eq/L$

٢ $EM(HIO_3) = \frac{M(HIO_3)}{\text{عدد } H^+ \text{ المتاين}} = \frac{176}{1} = 176\ g/eq$

$\therefore m = \frac{0.132 \times 50 \times 176}{1000} = 1.165\ g$

عند التسحيح لتقدير الحديد ..

$HIO_3 \qquad ICl_2^{-1}$

$I^{+5} \xrightarrow{\text{الفرق} = 4} I^{+1} \Rightarrow \eta = 4\ eq/mol$

$EM = \frac{176}{4} = 44\ g/eq$

∵ الحامض المستعمل هو نفس الحامض بالحالة الاولى .. فانه يكون بنفس الحجم والكتلة -

$N = \frac{m \times 1000}{EM \times V} = \frac{1.168 \times 1000}{44 \times 50} = 0.53\ eq/L$

س ...

لمعايرة محلول $NaOH$ وايجاد تركيزه ، تم تسحيح 25 ml منه مع حامض الكبريتيك ذو تركيز $0.08M$ ، وكان الحجم المضاف من الحامض هو 47.1 ml .. احسب التركيز المولاري الى $NaOH$ ، ثم احسب عدد غرامات $NaOH$ المذابة في 500 ml من هذا المحلول -

الحل

١ $M_1V_1(H_2SO_4) = M_2V_2(NaOH)$

$\frac{47.1 \times 0.08}{1} = \frac{M_2 \times 25}{2} \Rightarrow M_2 = 0.3\ mol/L$

٢ $M(NaOH) = 23 + 16 + 1 = 40\ g/mol$

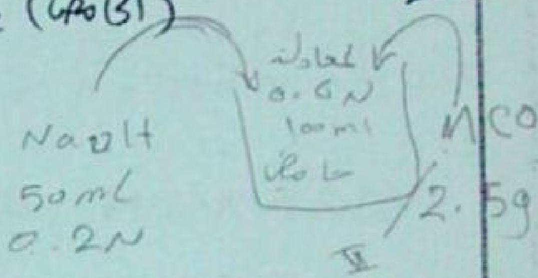
$m = \frac{M \cdot V \cdot M}{1000} = \frac{0.3 \times 500 \times 40}{1000} = 6\ g$

س١٠٠٠ وزاري مرتين

اذيب 2.5g من كاربونات فلز ثنائي التكافؤ (MCO_3) في 100ml من محلول حامضي تركيزه (0.6N) .. وبعد انتهاء التفاعل بين المادتين وجد ان المحلول الناتج يحتاج الى اضافة 50ml من NaOH تركيزه 0.2N لمعادلته .. احسب الكتلة المولية للفلز ثم حدد هويته ؟.

الحل

$$N_1V_1(NaOH) + N_1V_1(MCO_3) = N_2V_2(\text{الحامض})$$



$$50 \times 0.2 + \frac{2.5 \times 1000}{EM} = 0.6 \times 100$$

$$EM = \frac{2500}{50} = 50 \ g/eq$$

$$EM = \frac{M}{\eta} \Rightarrow M(MCO_3) = 50 \times 2 = 100 \ g/mol$$

$$M + 12 + (3 \times 16) = 100$$

$M = 40 \ g/mol \Rightarrow Ca$ يمثل الكالسيوم $\Rightarrow CaCO_3$

س٢٠٠٠ وزاري

اضيف (20ml) من برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيز (0.3N) الى يوديد البوتاسيوم KI المحمض محرراً اليود التي تم تسحيحها مع ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ $(M = 158 \ g/mol)$ حيث استهلك (25ml) من هذا المحلول للوصول لنهاية التفاعل .. احسب ① عيارية $Na_2S_2O_3$ .. ② عدد غرامات $Na_2S_2O_3$ المذابة في (1L) من هذا المحلول وحسب المعادلة .

① $$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2NaI + Na_2S_4O_6$$

الحل

$$N_1V_1(KMnO_4) = N_2V_2(Na_2S_2O_3)$$

$$N(Na_2S_2O_3) = \frac{0.3 \times 20}{25} = 0.24 \ eq/L$$

②

$$S_2O_3^{-2} \qquad S_4O_6^{-2}$$

$S^{+2} \xrightarrow[\text{عدد الذرات المشمولة} = 2]{\text{الفرق} = 0.5 \times 2 = 1} S^{2.5} \Rightarrow \eta = 1 \ eq/mol$

$$EM = \frac{158}{1} = 158 \ g/eq$$

$$m = 0.24 \times 1 \times 158 = 37.94 \ g$$

قوانين التحليل الحجمي

المولارية (M)

$M = \frac{n}{V}$

$M = \frac{m \times 1000}{M \times V(ml)}$

العيارية (N)

$N = \frac{eq}{V}$

$N = \frac{m \times 1000}{EM \times V(ml)}$

$N = n \times M$ (eq/L) (mol/L)

$EM = \frac{M}{n}$ (g/eq) (g/mol)

- للحوامض: $\frac{Ma}{\text{عدد } H^+ \text{ المتاين}}$
- للقواعد: $\frac{Mb}{\text{عدد } OH^- \text{ المتاين}}$
- للاملاح:
  - ترسيب: $\frac{M}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{التكافؤ}}$
  - اكسدة واختزال: $\frac{M}{\text{الفرق بعدد الالكترونات}}$
  - معقد: $\frac{M}{\text{عدد الازواج المفقودة او المكتسبة}}$
  - تعادل: $\frac{M}{\text{عدد } H^+ \text{ او } OH^-}$

n = عدد مولات الجزء الفعال (eq/mol) ≥ 1

عند التسحيح

- عيارية: $N_1V_1 = N_2V_2$
  لا يؤخذ بنظر الاعتبار عدد المولات للمواد.
- مولارية: $\frac{M_1V_1}{n} = \frac{M_2V_2}{n}$
  n = عدد مولات المواد المتكافئة بالتسحيح لا نكتب بالقانون ولكن تدخل بالحسابات وتؤخذ من ارقام الموازنة للمعادلة او من الصيغة

حساب الكتلة المستهلكة

$m = \frac{EM \times N \times V}{1000}$

$m = \frac{M \times M \times V}{1000}$

$\% = \frac{m}{\text{الموزون}} \times 100$

س١٢/... اختيارات ...

١ قيمة (n) المستعمل في ترسيب ايون الرصاص $Fe_2(SO_4)_3$ هي .../

التكافؤ × عدد الايونات الموجبة = n

$= 2 \times 3 = 6 \ eq/mol$

ج = د

٢ يمكن فصل Cu^{+2} عن Zn^{+2} باضافة ...

ج = د (امرار غاز H_2S بوجود HCl المخفف)

٣ المعامل الوزني للالمنيوم في Al_2O_3 يساوي .../

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M.Al}{M.Al_2O_3} = \frac{2}{1} \times \frac{27}{102} = 0.529$$

ج = ب

٤ النسبة المئوية الى DDT $(C_{14}H_9Cl_5)$ في عينة حشرية منه، تم تحليل 0.74g متوازنياً لتعطي 0.253g من $AgCl$ هي ...

$$Gf = \frac{a}{b} \times \frac{M.C_{14}H_9Cl_5}{M.AgCl} = \frac{1}{5} \times \frac{354.5}{143.5} = 0.5$$

$$\%DDT = \frac{Gf \times m(\text{وزنة})}{m(\text{عينة})} \times 100$$

$$= \frac{0.5 \times 0.253}{0.74} \times 100 = 17\%$$ ج = م

٥ تدعى الطريقة الوزنية المعتمدة في تسخين او حرق كتلة معينة في جو من الهواء المفتوح .. ثم ايجاد كتلة المكون المتطاير من الفرق الحاصل بكتلة العينة هي .../

ج = ب (التطاير الغير المباشر).

٦ تمثل النسبة بين الكتلة المولية للمكون الى الكتلة المولية للصيغة الوزنية على شرط احتواء الصيغتين على نفس عدد ذرات العنصر المراد تقديره ..

ج = د (المعامل الوزني)

٧ في عمليات التحليل الوزني المعتمدة على تفاعلات الترسيب

ج = ب (يفضل ان يتم الحصول على راسب متبلور)

٨ تعرف كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مول واحد من المكون الفعال

ج = أ (كتلة مكافئة)

⑨ عيارية المحلول الناتج من اذابة 1.3 g من العامل المؤكسد $K_2Cr_2O_7$ في 500ml من الماء النقي هي...

$$EM(K_2Cr_2O_7) = \frac{294}{6} = 49\ g/eq$$

$$N = \frac{m \times 1000}{EM \times V} = \frac{1.3 \times 1000}{49 \times 500} = 0.53\ eq/L$$

ج. = ب

10 الاداة الزجاجية لقياس حجم المحلول بشكل مضبوط عند تحضيره هي..

ج. = ب (الدورق الحجمي)

امثلة محلولة.../

11 مثال.../

تم اذابة 0.804g من عينة من خام الحديد ، حيث تم اختزالها الى Fe^{+2} فاذا علمت ان الحجم المستهلك مع محلول برمنكنات البوتاسيوم هو 47.2 ml وبتركيز 0.112 N .. احسب النسبة المئوية للحديد (M = 56 g/mol) في خام الحديد

$$5Fe^{+2} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4H_2O$$

الحل

$$N_1V_1(Fe^{+2}) = N_2V_2(KMnO_4)$$

$$= 0.112 \times 47.2 = 5.29\ meq = 5.29 \times 10^{-3}\ eq$$

$$EM(Fe) = \frac{56}{1} = 56\ g/eq$$

$$m(Fe) = N \cdot V \cdot EM$$

$$= 5.29 \times 10^{-3} \times 56 = 0.3\ g$$

$$\%Fe = \frac{0.3}{0.804} \times 100 = 36.8\%$$

12 مثال.../

تم اضافة 15ml من $AgNO_3$ بتركيز 0.19M الى 10ml من محلول ملحي ثم تمت معايرة الفائض من $AgNO_3$ مع 2.38 ml من محلول 0.1M من KSCN .. احسب تركيز Cl^- وحسب التفاعل..

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

$$M_1V_1 = M_2V_2 + M_2V_2$$
$AgNO_3$ $(NaCl)$ $KSCN$

$$15 \times 0.19 = M \times 10 + 2.38 \times 0.1$$

$$M = 0.26\ mol/L\ [Cl^-]$$

امثلة غير محلولة ...!

1) مثال ..!
تعادل $40.8\ ml$ من حامض مع $50\ ml$ من Na_2CO_3 ، كما وان $25\ ml$ منها تعادلت مع $23.8\ ml$ من $0.102\ N$ من حامض HCl .. احسب عيارية الحامض الاول ..؟

2) مثال ..!
احسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4.2H_2O$ علماً ان $25.6\ ml$ من $0.09\ N$ من KOH يلزم لمعايرة $0.15\ g$ من الحامض ؟.

3) مثال ..!
احسب عيارية حامض HCl علماً ان $45\ ml$ من الحامض هو الحجم اللازم لمعايرة $0.5\ g$ من $0.1\ N$ لمحلول Na_2CO_3 $(M = 106\ g/mol)$ ؟.

4) مثال ..!
مادة صلبة حامضية كتلتها $0.227\ g$ $(M = 126\ g/mol)$ يحتاج لمعايرتها $45\ ml$ من $0.08\ N$ لقاعدة معينة .. احسب عدد البروتونات المتحررة من الحامض ..؟

5) مثال ..!
سحح خام الحديد كتلته $0.4\ g$ مع محلول $KMnO_4$ .. احسب عيارية $KMnO_4$ اذا كان اللتر الواحد منه يمثل 2% من Fe_2O_3 الموجود بالعينة ؟.

6) مثال ..!
عينة من حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4.XH_2O$ تزن $0.63\ g$ يلزم لمعادلتها $25\ ml$ من $NaOH$ $(0.4\ N)$ .. احسب عدد جزيئات ماء التبلور ونسبة الحامض في العينة علماً ان $(M\ H_2C_2O_4 = 90\ g/mol)$ ؟.

7) مثال ..!
تم مزج $12\ ml$ من $2.5\ M$ من حامض HCl مع $20\ ml$ من $0.3\ M$ من نفس الحامض .. احسب التركيز بعد المزج ؟.

مثال../ كيف يمكن فصل ايونات الفضة والكادميوم والحديد III ؟.

س/.. اكمل مايلي.../

$Hg_2^{+2} + HCl \longrightarrow$

$Bi^{+3} + H_2S \xrightarrow[\text{مخفف}]{HCl}$

$Al^{+3} + NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl}$

$Mn^{+2} + H_2S \xrightarrow[NH_4Cl]{NH_4OH}$

مثال../ تم تحليل عينة كتلتها 1.451 g من ملح كلوريد الباريوم المائي النقي $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ لمعرفة النسبة المئوية للماء بالتطاير الغير المباشر، ثم تسخين العينة لدرجة 125°C وبعد التبريد وجد ان كتلة الجزء الغير متطاير 1.236g احسب $\%H_2O$ (لماء التبلور) ؟.

مثال../ تم تحليل مركب عضوي لمعرفة $\%C$ فيه بطريقة التطاير المباشر، فبعد حرق 15.24mg بالاوكسجين وامتصاص CO_2 بوسط مناسب وجدان كتلة $22.36mg\ CO_2$ احسب النسبة المئوية للكاربون بالمركب ؟.

س/.. تم تحليل سبيكة النيكروم بالتطاير وذلك بحرق 1.4g بالاوكسجين فوجدان كتلة CO_2 المتحرر هو 2.2mg احسب $\%C$ بالسبيكة ؟

مثال../ احسب العامل الوزني للكلور ($M = 35.5\ g/mol$) في راسب $AgCl$ ($M = 143.5\ g/mol$) ؟.

س/.. اكمل الجدول

المكون	الصيغة الوزنية	G.f
I	AgI	?
Ni	$Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$	?
Fe_3O_4	Fe_2O_3	?
MgI_2	AgI	?
Al_2O_3	$NH_4Al(SO_4)_2$	?

س/.. احسب العامل الوزني للحديد ($M = 56\ g/mol$) في Fe_2O_3 ($M = 160\ g/mol$).

مثال../ احسب كتلة CaO الناتج من حرق (3164 g) من اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 بشكل تام ؟

ق../ تمت معاملة 120 mg من مركب عضوي ح HNO_3 ثم اضيف للناتج نترات الفضة لترسيب محتوى المركب من الكلور كمياً بهيئة AgCl احسب %Cl ($M = 35.5$ g/mol) علماً ان كتلة AgCl المترسبة (153 mg) ؟.

ق../ تم ترسيب محتوى Al الموجود في عينة كتلتها 0.764 g بعد اذابتها بهيئة $Al_2O_3 \cdot XH_2O$ باستعمال NH_4OH وبعد فصل الراسب وغسله وتجفيفه تحول الى Al_2O_3 .. اجب عما يلي

1) بين صيغة الترسيب والصيغة الوزنية .
2) هل يمكن استعمال صيغة الترسيب كصيغة وزنية
3) احسب $\%Al_2O_3$ (102 g/mol) بالعينة علماً ان الكتلة النهائية للصيغة الوزنية 0.127 g ،
4) احسب %Al ($M = 27$ g/mol) بالعينة ؟.

مثال../ احسب الكتلة المكافئة لمتفاعلات المعادلات التالية ؟.

1) $Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2 + 2K^+ + 2NO_3^-$

2) $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2H_2O + 2Na^+ + SO_4^{-2}$

3) $5Fe^{+2} + MnO_4^- + 8H_3O^+ \rightleftharpoons 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 12H_2O$

4) $AgNO_3 + 2KCN \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + 2K^+ + NO_3^-$

ق../ احسب M ، EM ، n للمواد التالية ؟.

أ- $AgNO_3$ يتفاعل الترسيب $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr$

ب- $BaCl_2$ يتفاعل الترسيب $Ba^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow BaSO_4$

ج- $Fe_2(SO_4)_3$ يتفاعل الترسيب $Fe_2(SO_4)_3 + Pb^{+2} \rightarrow 3PbSO_4 + Fe^{+3}$

د- Na_2CO_3 يتفاعل تعادل $Na_2CO_3 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + CO_2 + H_2O$

هـ- BaI_2 تكوين معقد $2BaI_2 + Hg^{+2} \rightarrow HgI_4^{-2} + Ba^{+2}$

و- $Na_2S_2O_3$ تفاعل أكسدة واختزال $2S_2O_3^{-2} \longrightarrow S_4O_6^{-2}$

س8/.. احسب كتلة $K_2Cr_2O_7$ $(M = 294\ g/mol)$ لتحضير محلول حجمه $(2L)$ وتركيزه $0.12N$ ليستعمل كعامل مؤكسد

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6Fe^{+2} \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O + 6Fe^{+3}$$

س9/.. احسب كتلة $NaOH$ لتحضير $500\ ml$ من محلول تركيزه $0.2M$

س10/.. احسب كتلة المذاب الموجود في المحاليل التالية ..

1) $350\ ml$ من $0.125\ M$ نترات الفضة

2) $250\ ml$ من $0.1N$ من محلول البوراكس $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ $(M = 381\ g/mol)$ وحسب التفاعل

$$B_4O_7^{-2} + 2H_3O^+ + 3H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$$

س11/.. تستعمل $KMnO_4$ في تفاعلات الأكسدة والاختزال، فاذا تفاعلت هذه المادة في محيط متعادل كعامل مؤكسد لانتاج MnO_2، احسب قيمة $(?)$ الى $KMnO_4$ وكم هي عيارية محلول هذه المادة الذي تركيزه المولاري $0.05M$

مثال / في عملية تسحيح حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$ $(M = 90\ g/mol)$ مع محلول $NaOH$، تطلب تسحيح $0.1743\ g$ من عينة غير نقية لهذا الحامض اضافة $39.82\ ml$ من $0.09M$ من محلول القاعدة للوصول لنقطة نهاية التفاعل .. احسب النسبة المئوية للحامض بالعينة

س12/.. تم تقدير محتوى النيكل في خبثه بعملية تسحيح .. فاذا علمت ان $160\ mg$ من العينة استهلكت بتسحيح $38.3\ ml$ من محلول KCN القياسي بتركيز $0.137N$ للوصول لنهاية التفاعل احسب النسبة المئوية الى Ni_2O_3 $(M = 165\ g/mol)$ بالعينة .

س13/.. تمت معايرة $0.958\ g$ من عينة تحتوي CH_3COOH $(M = 60\ \frac{g}{mol})$ بالتسحيح مع $NaOH$ بتركيز $0.225N$ .. فاذا علمت ان حجم القاعدة المستهلك بالتسحيح $6\ ml$ .. احسب النسبة المئوية لحامض الخليك

1-1 كيف يمكن الفصل بين الايونات الموجبة الأكثر شيوعا؟

2-1 عدد الايونات الموجبة المصنفة ضمن المجموعة الثانية مع ذكر العامل المرسب لها، ثم بين كيف يمكن فصل أيون النحاس عن أيون الحديديك عند وجودهما في نفس المحلول.

3-1 أكمل التفاعلات التالية مع ذكر صفات النواتج في كل مما يأتي:

$$PbCl_2 \xrightarrow{\text{ماء مغلي و } K_2CrO_4}$$

$$AgCl \xrightarrow{NH_3} \qquad \xrightarrow{HNO_3}$$

$$Hg_2^{2+} \xrightarrow{\text{مخفف } HCl} \qquad \xrightarrow{NH_3} \qquad \xrightarrow{\text{ماء ملكي}} \qquad \xrightarrow{SnCl_2} \qquad \xrightarrow{SnCl_2}$$

4-1 كيف يمكن الفصل بين ايوني Hg^{2+} و Hg_2^{2+}

5-1 احسب المعامل الوزني في كل مما يأتي:

المادة المراد تقديرها	الصيغة الوزنية
$MgCl_2$	$AgCl$
Cr	Ag_2CrO_4
Pb_3O_4	PbO_2
K_2SO_4	$(C_6H_5)_4BK$

ج: 0.243 ; 0.955 ; 0.157 ; 0.332

6-1 كم هو عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب 1.67 g من يودات الرصاص $Pb(IO_3)_2$؟

ج: 1.283 g

7-1 عند حرق 5.7 mg من مركب عضوي نتج 14.4 mg من غاز ثنائي اوكسيد الكاربون و 2.5 mg من بخار الماء. احسب النسبة المئوية للكاربون و الهيدروجين في المركب.

ج: % 4.9 ; % 68.9

8-1 ما هي مولارية محلول حامض الهيدروكلوريك ؟ إذا علمت أن 36.7 mL من محلول هذا الحامض تكافئ 43.2 mL من محلول 0.236 M هيدروكسيد الصوديوم؟

ج: 0.278 M

1-9 ما هي مولارية و عيارية محلول هيدروكسيد الباريوم المحضر بإذابة 9.5 g من هذه المادة في 2 L من المحلول والمستعمل في تفاعل حامض- قاعدة؟

ج : 0.027 M ; 0.055 eq/L

1-10 ما تركيز محلول كلوريد الصوديوم الناتج من:

أ. مزج 10 mL من محلول 0.15 M كلوريد الصوديوم مع 10 mL من الماء المقطر؟

ب. مزج 10 mL من محلول 0.15 M كلوريد الصوديوم مع 10 mL من محلول 0.3 M كلوريد الصوديوم؟

ج : أ. 0.075 M ; ب. 0.225 M

1-11 ما حجم محلول برمنكنات البوتاسيوم الذي تركيزه 0.2 M اللازم لتسحيح (تفاعل تأكسد واختزال) 40 mL من محلول 0.1 M كبريتات الحديد (II) في محيط حامضي؟ معادلة تفاعل التسحيح هي:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

ج : 4 mL

1-12 اختر الجواب الصحيح في كل مما يأتي:

1- قيمة η لملح كبريتات الحديد (III) $Fe_2(SO_4)_3$ المستعمل في تفاعل ترسيب أيون الرصاص هي:

أ) 4 eq/mol.

ب) 5 eq/mol.

جـ) 6 eq/mol.

2- يمكن فصل ايون Cu^{2+} عن ايون Zn^{2+} وذلك بإضافة:

(أ) حامض HCl المخفف.

(ب) إمرار غاز H_2S بوجود NH_4OH و NH_4Cl في المحلول.

(جـ) إمرار غاز H_2S بوجود HCl المخفف في المحلول.

3- المعامل الوزني للالمنيوم في Al_2O_3 يساوي:

(أ) 0.265.

(ب) 0.529.

(جـ) 1.059.

4- النسبة المئوية لمبيد الحشرات (DDT) $C_{14}H_9Cl_5$ في عينة غير نقية منه، تم تحليل 0.74 g منها وزنيا لتعطي 0.253 g من AgCl هي:

(أ) 17 %.

(ب) 19 %.

(جـ) 21 %.

5- تدعى الطريقة الوزنية المعتمدة على تسخين او حرق كتلة معينة من عينة في جو من الهواء المفتوح ثم ايجاد كتلة المكون المتطاير من الفرق الحاصل في كتلة العينة بـ :

(أ) طريقة التطاير المباشرة.

(ب) طريقة التطاير غير المباشرة.

(جـ) طريقة الترسيب.

6- في عمليات التحليل الوزني المعتمد على تفاعلات الترسيب :

(أ) يفضل ان يتم الحصول على راسب بشكل عالق غروي.

(ب) يفضل ان يتم الحصول على راسب متبلور.

(جـ) لا يهم نوع الراسب الذي يتم الحصول عليه.

7- تمثل النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره إلى الكتلة المولية للصيغة الوزنية على شرط أن تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (أو جزيئات المكون) المراد تقديره :

(أ) صيغة الترسيب.

(ب) الصيغة الوزنية.

(جـ) بالمعامل الوزني.

8- تعرف كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مول واحد من المكون الفعال بـ :

(أ) الكتلة المكافئة.

(ب) الكتلة المولية.

(جـ) الكتلة القياسية.

9- عيارية المحلول الناتج من اذابة 13 g من العامل المؤكسد $K_2Cr_2O_7$ في 500 mL من الماء النقي هي:

(أ) 0.53 mole / L .

(ب) 0.53 eq / L .

(جـ) 3.18 eq / L .

10- الاداة الزجاجية التي تستعمل لقياس حجم المحلول بشكل مضبوط عند تحضيره هي:

(أ) السحاحة.

(ب) الدورق الحجمي.

(جـ) الماصة.

13-1 احسب المعامل الوزني لـ$Na_5P_3O_{10}$ (M=368 g/mole) في $Mg_2P_2O_7$ (M= 222 g/mole)

ج: 1.11

14-1 تمت معايرة 50 mL من محلول حامض HIO_3 (M = 176 g/mole) بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.145 N ، فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 45.8 mL احسب:

أ. التركيز العياري لحامض HIO_3.

ب. ماهي عيارية محلول الحامض نفسه عند استعماله في تقدير الحديد حسب التفاعل الاتي:

$$HIO_3 + 4FeCl_2 + 5H_3O^+ + 6Cl^- \longrightarrow 4FeCl_3 + ICl_2^- + 8H_2O$$

ج: أ. 0.13 N ; ب. 0.52 N

15-1 لمعايرة محلول NaOH وايجاد تركيزه بشكل مضبوط، تم تسحيح 25 mL منه مع محلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 ذو تركيز 0.08 M وكان الحجم المضاف من الحامض اللازم للوصول الى نقطة النهاية هو 47.1 mL . احسب التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم جد عدد غرامات NaOH المذابة في 500 mL من هذا المحلول.

ج: 0.3 M ; 6 g

16-1 تم تحليل أحد هاليدات الباريوم $Bax_2.2H_2O$ (حيث ان x تعني هالوجين) بطريقة وزنية وذلك باذابة 0.266 g من هذا الملح في 200 mL من الماء واضافة كمية زائدة من حامض الكبريتيك H_2SO_4 لاتمام ترسيب الباريوم Ba (M= 137 g/mole) على هيئة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ (M= 233 g/mole) فاذا علمت ان كتلة الراسب الناتجة كانت تساوي 0.254 g ، مانوع الهالوجين الذي تمثله x في ملح الباريوم؟

ج: الكلور

17-1 عند اذابة 0.5 g من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم NaI (M= 150 g/mole) في الماء واضافة زيادة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ لترسيب ايون اليوديد بشكل تام، تم الحصول على 0.744 g من يوديد الفضة AgI (M= 235 g/mole) . احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم في الملح غير النقي.

ج: 95 %

18-1 يتوفر لديك محلول لايون الكبريتات SO_4^{-2} تركيزه 0.1 M . كم ستكون عيارية هذا المحلول عند استعماله في التفاعلات الاتية :

أ-

$$Pb^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)} \rightleftharpoons PbSO_{4(s)}$$

ب-

$$HCl_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)} \rightleftharpoons HSO^-_{4\,(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

جـ-

$$SO^{2-}_{4\,(aq)} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_{3\,(aq)} + 5H_2O_{(l)}$$

ج: أ. 0.2 N ; ب. 0.1 N ; ج. 0.2 N

1-19 احسب الكتلة المكافئة وعيارية محلول تركيزه 6.0 M من حامض الفسفوريك H_3PO_4 ($M = 98\ g/mole$) ، عند اشتراك هذه المادة في التفاعلات الاتية :

أ-

$$H_3PO_{4(aq)} + 3OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons PO_{4\,(aq)}^{3-} + 3H_2O_{(l)}$$

ب-

$$H_3PO_{4(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons HPO_{4\,(aq)}^{2-} + 2NH^+_{4(aq)}$$

جـ-

$$H_3PO_{4(aq)} + F^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2PO_4^- + HF_{(aq)}$$

ج : أ. 18 N ; 32.7 g/eq ؛ ب. 12 N ; 49 g/eq ؛ ج. 6 N ; 98 g/eq

1-20 أذيب 2.5 g من كاربونات فلز ثنائي التكافؤ نقية MCO_3 (حيث ان M تمثل فلز) في 100 mL من محلول حامضي تركيزه 0.6 N . وبعد انتهاء التفاعل بين المادتين وجد ان المحلول الناتج يحتاج الى اضافة 50 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 0.2 N لمعادلته . احسب الكتلة المولية للفلز ثم حدد هويته .

ج : Ca ; 40 g/mol

1-21 أضيف 20 mL من محلول برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيزه 0.3 N الى كمية وافية من محلول يوديد البوتاسيوم KI المحمض ، فتحررت كمية من اليود I_2 التي تم تسحيحها مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ($M = 158\ g/mole$) حسب التفاعل الاتي:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2NaI + Na_2S_4O_6$$

حيث استهلك 25 mL من هذا المحلول للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . احسب :

أ- عيارية محلول $Na_2S_2O_3$.

ب- عدد غرامات ثايوكبريتات الصوديوم المذابة في 1L من هذا المحلول .

ج : أ. 0.24 N ؛ ب. 37.92 g

الكيمياء

الفصل السابع

للأستاذ .. مدرس ثانويةُ المتميزين

خالد الانباري

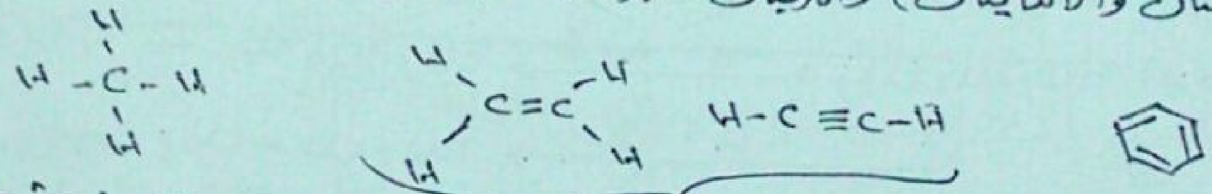
#أشرف

الفصل السابع ...

الكيمياء العضوية للهيدروكاربونات المعوضة

الكيمياء العضوية ...!
احد فروع علم الكيمياء ، الذي تهتم بدراسه خواص وتركيب وتفاعلات المركبات التي يكون فيها عنصر الكاربون اساسياً في تكوينها ، اضافة لعناصر اخرى -

الهيدروكاربونات ...!
ابسط المركبات العضوية ، اذ تحتوي على عنصري الكاربون والهيدروجين فقط ، وتشمل الهيدروكاربونات المشبعه (الالكانات) والهيدروكاربونات الغير مشبعة (الالكينات والالكاينات) والمركبات الاروماتية (البنزين ومشتقاتة) -



هيدروكاربون مشبع — هيدروكاربونات غير مشبعة — مركبات اروماتية

الالكانات ...!
هيدروكاربونات مشبعة لامتلاكها اواصر تساهمية منفرده مثل الميثان CH_4 ، CH_4 ، قانونها العام (C_nH_{2n+2}) ، وتنتهي بالمقطع (آن) .. وتشمل مايلي ...!

1	ميثان	CH_4	CH_4
2	ايثان	C_2H_6	CH_3CH_3
3	بروبان	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$
4	بيوتان	C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
5	بنتان	C_5H_{12}	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
6	هكسان	C_6H_{14}	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$
7	هبتان	C_7H_{16}	$CH_3(CH_2)_5-CH_3$
8	اوكتان	C_8H_{18}	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$
9	نونان	C_9H_{20}	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$
10	ديكان	$C_{10}H_{22}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$

لاحظ بدقة ..
تكافؤ الكاربون رباعي وجميع اواصره تساهمية منفرده او مزدوجة او ثلاثية -

الالكينات .../ هيدروكاربونات غير مشبعة لامتلاكها اواصر مزدوجة ، قانونها العام C_nH_{2n} وتنتهي بالمقطع (ين) مثل الاثيلين ($CH_2=CH_2$)

الالكاينات .../ هيدروكاربونات غير مشبعة لامتلاكها اواصر ثلاثية ، قانونها العام C_nH_{2n-2} وتنتهي بالمقطع (آين) مثل الاستيلين ($H-C\equiv C-H$)

مجاميع الالكيل (R-) .../

وهي ناتج حذف ذرة هيدروجين من الالكان ، وتسمى باستبدال المقطع (آن) في الالكان بالمقطع (يل) ، ورمزها (R-) .

$$R-H \xrightarrow[\text{حذف}]{-H} R-$$
(الكان) (الكيل)

حفظ

مثيل	CH_3-	$\xleftarrow{-H}$	CH_4 (ميثان)
اثيل	CH_3CH_2-	$\xleftarrow{-H}$	CH_3CH_3 (ايثان)
بروبيل	$CH_3CH_2CH_2-$	$\xleftarrow{-H}$ طرفية	$CH_3CH_2CH_3$ (بروبان)
ايزوبروبيل	$CH_3\underset{\vert}{CH}-CH_3$	$\xleftarrow{-H}$ وسطية	وهكذا

* عند حذف (H) من الوسط يسبق باسم الالكيل المقطع (ايزو) .

نظام التسمية .../

1) نختار اطول سلسلة كاربونية .. ونرقم من الطرف الاقرب للتفرع (للالكان) او من الطرف الاقرب للاصرة المزدوجة (للالكين) او الاقرب للاصرة الثلاثية (الالكاينات) .

2) يكتب اسم وموقع التفرعات وحسب الحروف الانكليزية (بروم + كلور + اثيل + يود + مثيل) مع اضافة المقطع (و) للمجاميع السالبة .

3) يكتب اسم المركب مسبوقا برقم الاصرة المزدوجة او الثلاثية .. مع استبدال المقطع (آن) بالمقطع (ين) في الالكينات .. او استبدال المقطع (آن) بالمقطع (آين) في الالكاينات .

ترقيم + رقم واسم التفرع + رقم الاصرة (= او ≡) + اسم الهيدروكاربون
(Br + Cl + اثيل + مثيل) (ان وجدت)

— ← ان
= ← ين
≡ ← آين

مثال ١٠٠

أ - اكتب الصيغة البنائية الى ① ن - بيوتان . ② 2 - مثيل بروبان .؟

الحل

① $CH_3CH_2CH_2CH_3$

② $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

* ان حرف (ن) او (n) يعني المركب نظامي بدون تفرعات .

ب - ما اسم المركبات التالية ..؟

$CH_3CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	$CH_2=C(CH_2CH_3)-CH_3$	$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_2CH_3)-CH_2-CH_3$
2,4,4 - ثلاثي مثيل هكسان	2 - مثيل - 1 - بيوتين	3 - اثيل - 2 - مثيل بنتان

* توضع فارزة بين الارقام وشارحه بين الرقم والكلمات ولا يوجد شي بين الكلمات .

س ١٠٠ اكتب اسماء المركبات حسب نظام ايوباك (الحديثة) .؟

$CH_3-CH(CH_3)-CH=CH-CH(CH_3)-CH_3$	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C\equiv C-CH_3$
2,5 - ثنائي مثيل - 3 - هكسين	2,2 ثنائي مثيل بروبان	5 - مثيل - 2 - هكساين

الصيغة التركيبية ١٠٠ وهي الصيغة التي تبين عدد ذرات العناصر في الجزيئة الواحده وكيفية ترتيبها في الفراغ ونوعها وتكافؤها .

الايزومرات (الجناس) ١٠٠ مركبات عضوية تختلف من حيث الصيغة التركيبية والخواص الفيزيائية والكيميائية ولكنها تشترك بصيغة جزيئية واحده .

كتابتها ١٠٠

① نكتب تركيب اطول سلسله كاربونية بدون تفرع (نظامي) ، ثم نسمي ، وبحالة الالكينات او الالكاينات فيجب تحريك الاصره المزدوجة او الثلاثية على جميع ذرات الكاربون

② نقطع (CH_3) طرفية (للالكانات) او من الطرف البعيد عن الاصره المزدوجة او الثلاثية وتوضع بعده مواقع وسطية شرط عدم تكرار الاسم .

③ للمتفرعات المتجانسة نقطع (CH_3) اخرى من الطرف البعيد للتفرع ونوضع بعده مواقع وسطية

س ١/ اكتب جميع الصيغ التركيبية للمركب C_5H_{12} مع التسمية ..؟.

الحل .. من خلال الصيغة نعرف ان المركب من الالكانات ..

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3\underset{CH_3}{CH}CH_2CH_3$	$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$
ن - بنتان	2 - مثيل بيوتان	2 ، 2 - ثنائي مثيل بروبان

اصناف ذرات الكاربون ١/

١ ذره كاربون اولية 1° .. / وهي الذره المرتبطه بذره كاربون واحده .

٢ ذره كاربون ثانوية 2° .. / " " بذرتين كاربون .

٣ ذره كاربون ثالثية 3° .. / " " بثلاث ذرات كاربون .

٤ ذره كاربون رابعية 4° .. / " " باربع ذرات كاربون .

الهيدروكاربونات المعوضة ١/

مركبات عضوية ، استبدلت فيها ذره هيدروجين بالهيدروكاربونات بذره او مجموعه ذرات لتصبح مجموعتها العاملة .

المجموعه الوظيفية (العاملة) ١/

ذره او مجموعه ذرات ترتبط بذره الكاربون في المركبات العضوية ، فتكسبها صفات كيميائية وفيزيائية متماثلة تميزها عن بقية المركبات العضوية وكما يلي ١/

المركب	الصيغة	المجموعه الفعاله	المقطع	القانون	مثال
هاليدات الالكيل	$R-X$	$-X$	يل	$C_nH_{2n+1}X$	CH_3Br
الكحولات	$R-OH$	$-OH$	ول	$C_nH_{2n+2}O$	CH_3CH_2OH
الايثرات	$R-O-\bar{R}$	$-O\bar{R}$ (الكوكسيد)	ايثر	$C_nH_{2n+2}O$	CH_3-O-CH_3
الديهايد	$R-\overset{O}{C}-H$	$-\overset{O}{C}-$ (كاربونيل)	ال	$C_nH_{2n}O$	$CH_3-\overset{O}{C}-H$
كيتون	$R-\overset{O}{C}-R$	$-\overset{O}{C}-$ (كاربونيل)	ون	$C_nH_{2n}O$	$CH_3-\overset{O}{C}-CH_3$
حامض كاربوكسيلي	$R-\overset{O}{C}-OH$	$-\overset{O}{C}-OH$ (كاربوكسيل)	ويك	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3-\overset{O}{C}-OH$
استر	$R-\overset{O}{C}-O\bar{R}$	$-\overset{O}{C}-O\bar{R}$ (استر)	وات	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3-\overset{O}{C}-OCH_3$
امين	$R-NH_2$ 1° $R-NH-R$ 2° $R-\underset{R}{N}-R$ 3°	$-NH_2$	امين	$C_nH_{2n+3}N$	$CH_3CH_2NH_2$

هاليدات الالكيل R-X ....!

مركبات عضوية ترتبط فيها مجموعه الالكيل (R) بذره هالوجين (X) وهي من مشتقات الالكانات بسبب استبدال ذره هيدروجين في الالكان بذره هالوجين .

الصيغة العامه ⇐ R-X

القانون العام ⇐ $C_nH_{2n+1}X$

المجموعه الفعاله ⇐ $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$ (الهالوجين)

R = مجموعه الكيل

X = هالوجين (I , Cl , Br)

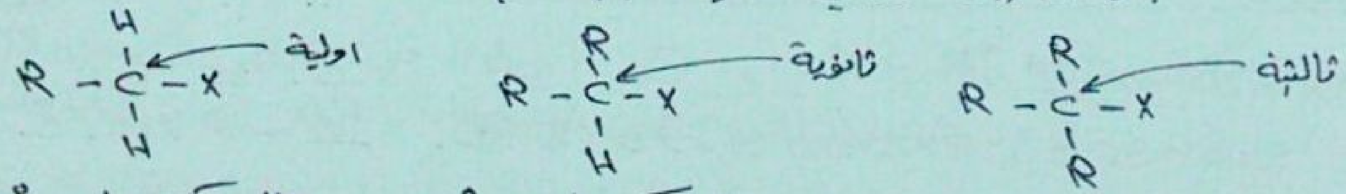
أصناف هاليدات الالكيل ---!

وتصنف اعتماداً على صنف ذره الكاربون الحامله لذره الهالوجين وكما يلي ...!

1. هاليد الكيل اولي (1°) ... وهو ارتباط ذره الهالوجين بذره كاربون اولية .
2. هاليد الكيل ثانوي (2°) ... " " " " " " ثانوية .
3. هاليد الكيل ثالثية (3°) ... " " " " " " ثالثية .

علل ... // لاتوجد هاليد الكيل رابعي ؟ .

ج .. // لان تكافؤ الكاربون رباعي .. فلا يسمح باضافة ذره هالوجين اخرى بجاله الكاربون الرابعي الذي يرتبط باربع ذرات كاربون .



هاليد الكيل اولي (1°) — هاليد الكيل ثانوي (2°) — هاليد الكيل ثالثي (3°)

تسمية هاليدات الالكيل --- !

1. نختار اطول سلسله مستمره تحتوي على ذره الهالوجين ، ثم نرقم بحيث تاخذ ذره الهالوجين اصغر الارقام (الترقيم من الطرف القريب الى X) .
2. نكتب رقم ذره الكاربون (المرتبطة بها X) ثم اسم الهالوجين مع اضافة المقطع (و) وحسب التسلسل (Br ثم Cl ثم I) ثم يكتب اسم المركب العضوي .

> ترقيم + رقم واسم X + و + اسم الالكان
> (X اقل الارقام) (Br + Cl + I)

$CH_3-C(Br)_2-CH_3$ — 2,2-ثنائي برومو بروبان

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-Br$ — 1-برومو-3-مثيل بيوتان

$CH_3-CH(Br)-CH(Cl)-CH_3$ — 2-برومو-3-كلورو بيوتان

$CH_3-CH(Cl)-CH_2-CH_3$ — 2-كلورو بيوتان

لاحظ بدقة.. توجد تسمية قديمة .... وذلك بتسمية اسم الهالوجين واضافة المقطع (يد) ثم يكتب اسم مجموعة الالكيل ..

CH_3-Br ⇐ بروميد المثيل

CH_3CH_2Cl ⇐ كلوريد الاثيل

$BrCH_2-CH_2Br$	CHI_3	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2
1,2-ثنائي بروموايثان	ثلاثي يودوميثان ايودوفورم	رباعي كلوروميثان رابع كلوريد الكاربون	ثلاثي كلوروميثان كلوروفورم	ثنائي كلوروميثان

ت ٠٠/ ٢

س١ ارسم الصيغة البنائية لما يلي .. (1) 1,1-ثنائي كلورو ايثان .. (2) 2-برومو-2-يودو هكسان .. (3) 2-يودو-2-مثيل بيوتان .

ج/

(1) $CH_3-C(Cl)_2-H$

(2) $CH_3-C(Br)(I)-CH_2CH_2CH_2CH_3$

(3) $CH_3-C(CH_3)(I)-CH_2CH_3$

س٢ اكتب الاسم النظامي لما يلي ..

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$ — 1-برومو بنتان

$CH_2(Br)-CH(Cl)-CH_3$ — 1-برومو-2-كلورو بروبان

$CH-Cl_3$ — ثلاثي كلورو الميثان

س/ ... اختيارات .. رقم (٨)
اكتب الصيغ البنائية للمركب $C_3H_6Br_2$ مع التسمية ؟

الحل

$CH_3-CH(Br)-CH_2(Br)$	$CH_3-C(Br)_2-CH_3$	$CH_2(Br)CH_2CH_2(Br)$	$CH_3-CH_2-CH(Br)_2$
1,2-ثنائي برومو بروبان	2,2-ثنائي برومو بروبان	1,3-ثنائي برومو بروبان	1,1-ثنائي برومو بروبان

أنواع الكواشف .../

① الكواشف الالكتروفيلية (باحثة عن الالكترون) EI .../
ذرات او جزيئات او ايونات تستطيع استيعاب زوج واحد من الالكترونات لامتلاكها اوربيتال فارغ .. وتمثل حامض لويس .. مثل ايون الكاربونيوم R^+ ، X^+ ، NO_2^+ ، CO (مجموعة الكاربونيل) و $AlCl_3$.

② الكواشف النيوكليوفيلية (باحثة عن النواة) :Nu .../
ذرات او جزيئات او ايونات تستطيع هبة زوج من الالكترونات والمشاركة فيها .. وتمثل قواعد لويس .. مثل ايون الكاربونيون R^- ، X^- ، OH^- ، NH_3 والاصرة المزدوجة والثلاثية .

ايون الكاربونيوم R^+ .../
ايون موجب ناتج من الانشطار الغير المتجانس للاصرة التساهمية ، وله ثلاث اصناف

① اولي ... ايون لذرة كاربون اولية . (الاقل استقرار)
② ثانوي ... " " ثانوية .
③ ثالثي ... " " ثالثية . (الاكثر استقرار)

$$R_3C^{\oplus} > R_2CH^{\oplus} > RCH_2^{\oplus}$$

(الاكثر استقرار) ثالثي (٣) — ثانوي (٢) — اولي (١) (الاقل استقرار)

تحضير هاليدات الالكيل .../
تحضر من الاضافة الالكتروفيلية لهاليدات الهيدروجين الى الالكين وحسب قاعدة ماركوفنيكوف

$$\text{الكين} + HX \xrightarrow[\text{ماركوفنيكوف}]{\text{كسر الاصرة (=)}} R-X$$

قاعدة ماركونيكوف ...//

عند اضافة الكاشف غير المتناظر الى الالكينات غير المتناظرة ، فان ايون الهيدروجين الموجب يهاجم ذرة كاربون الاصرة المزدوجة ذات العدد الاكبر من ذرات الهيدروجين وتكوين ايون الكاربونيوم الاكثر استقراراً ، ويضاف الايون السالب لذرة الكاربون ذات العدد الاقل من الهيدروجين .

* تنقسم الالكينات الى قسمين هما ..//

1. الالكين المتناظر ..// وتكون فيها المجاميع على جانبي الاصرة المزدوجة متشابهة ($R = \bar{R}$) وتتم الاضافة على جانبي الاصرة المزدوجة .

$$CH_2=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br$$

اثيلين — بروميد الاثيل

الميكانيكية

1. يعطي بروميد الهيدروجين بروتون (H^+) وايون سالب (Br^-)

$$H-Br \longrightarrow H^+ + Br^-$$

نيوكليوفيل — الكتروفيل

2. يضاف (H^+) للاصرة المزدوجة في الاثيلين وتكوين ايون الكاربونيوم

$$H^+ + CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3\overset{\oplus}{C}H_2$$

3. يهاجم (Br^-) ايون الكاربونيوم مكوناً هاليد الالكيل .

$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2 + Br^- \longrightarrow CH_3CH_2Br$$

مثال ..//

ما ناتج اضافة HBr الى 2- بيوتين ؟

الحل

$$CH_3CH=CHCH_3 + HBr \longrightarrow CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_2CH_3$$

2- بيوتين — 2- برومو بيوتان

2. الالكين غير المتناظر ...// وتكون فيها المجاميع على جانبي الاصرة المزدوجة مختلفة $R \neq \bar{R}$ .. وفيها تتم الاضافة حسب قاعدة ماركونيكوف

لها نفس خطوات الميكانيكية اعلاه

$$CH_3CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-\overset{Br}{CH}-CH_3$$

بروبين — 2- برومو بروبان

1- $H-Br \longrightarrow H^{+} + Br^{-}$

2- $CH_3CH=CH_2 + H^{+} \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$ ايون كاربونيوم ثانوي مستقر

بروبين

$\longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2$ ايون كاربونيوم اولي اقل استقراراً

3- $CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_3 + Br^{-} \longrightarrow CH_3-\underset{}{\overset{Br}{C}}H-CH_3$

علل../ اضافة بروميد الهيدروجين الى البروبين يعطي (2-برومو بروبان) وليس (1-برومو بروبان)؟

ج../ لان البروبين الكين غير متناظر فتتم الاضافة حسب ماركونيكوف حيث يتكون ايون الكاربونيوم الثانوي وهو الاكثر استقراراً من الاولي.. فتتوجه (Br^{-}) اليه .. مكوناً 2-برومو بروبان

$CH_3CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-\underset{Br}{C}H-CH_3$

بروبين — 2-برومو بروبان

س../ (2006../2) اكتب تفاعل اضافة HCl الى 1-بيوتين مرة والى 2-بيوتين مرة اخرى؟

الحل

1) $CH_2=CHCH_2CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3-\overset{Cl}{C}H-CH_2CH_3$

1-بيوتين — 2-كلورو بيوتان

2) $CH_3-CH=CHCH_3 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{Cl}{C}H-CH_3$

2-بيوتين — 2-كلورو بيوتان

س../ اكتب المعادلة الكيميائية لما يلي ..1) تحضير 2-برومو بيوتان من الكين مناسب. 2) اضافة HCl الى 2-مثيل بروبين.

الحل

1) $CH_3CH=CHCH_3 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2\overset{Br}{C}HCH_3$

2-بيوتين — 2-برومو بيوتان

2) $CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-\overset{Cl}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$

2-مثيل بروبين — 2-كلورو-2-مثيل بروبان

> ملاحظة.. ان نوع الالكين المناسب يحدده نوع الالكان المشتق منه الهاليد

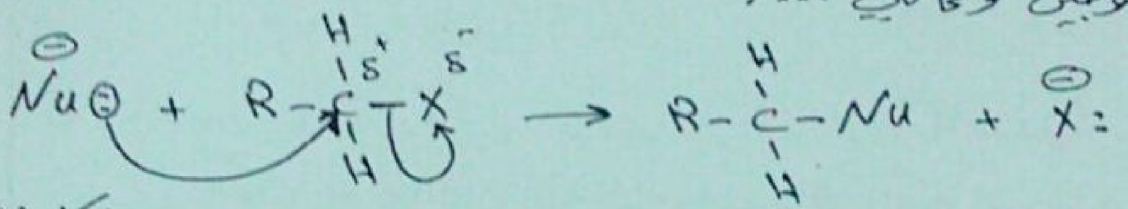
الخواص الفيزيائية ...!

1) يعتبر (CH_3Cl) (CH_3Br) (CH_3CH_2Cl) غازات .. وبقية انواع الهاليدات سوائل عديمة اللون (لغاية C_{18}) .. وهي مواد صلبة عديمة اللون (الاكثر من C_{18}).

2) لا تذوب بالماء .. ولكن تذوب بالمذيبات العضوية لعدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء.

الخواص الكيميائية ...!

تتفاعل هاليدات الالكيل تفاعلات تعويض بسبب قطبية الاصرة بين الكاربون والهالوجين وكما يلي ...!



نيوكليوفيل — متفاعل R-X — ناتج — مجموعة مغادرة

علل ...// يعتبر ذرة الكاربون المتصلة بها ذرة الهالوجين في هاليد الالكيل هدفاً لكواشف النيوكليوفيل ؟. 2011/1

ج ...// لان الاصرة بين الكاربون والهالوجين ذات صفة قطبية .. لان كهروسالبية الهالوجينات عالية بالنسبة لكهروسالبية الكاربون .. فتظهر عليه شحنة جزيئية موجبة.

انواع تفاعلات التعويض ...!

1) مع KOH المائي ...! ويتم فيها استبدال ذرة هالوجين مع مجموعة هيدروكسيل (OH^-) ومكوناً الكحول المقابل وكما يلي..

$$R-X + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} R-OH + KX$$

مثال..!

ما ناتج تفاعل يوديد المثيل مرة وبروميد الاثيل اخرى مع KOH المائي ؟.

الحل

1) $CH_3-I + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3-OH + KI$

يوديد المثيل — كحول المثيل

2) $CH_3CH_2Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3CH_2-OH + KBr$

(٤) مع KOH الكحولي .../ ويتم فيها تكوين الألكين مع حذف جزيئة (HX) من هاليد الالكيل .. وكمايلي .

$$-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} \text{الكين} (C_nH_{2n}) + KX + H_2O$$

مثال ../ ما ناتج اضافة KOH الكحولي الى .. (١) بروميد البروبيل .. (٢) بروميد الاثيل .

الحل

(١) $CH_3CH_2CH_2-Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} CH_3CH=CH_2 + KBr + H_2O$

بروميد البروبيل — بروبين

(٢) $CH_3CH_2-Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} CH_2=CH_2 + KBr + H_2O$

بروميد الاثيل — اثيلين

لاحظ بدقة .. ان حذف جزيئة HX يتم حسب قاعدة سيزف للحذف ، حيث تحذف (X) من ذرة الكاربون وتحذف (H) من ذرة الكاربون المجاورة لها وذات العدد الاقل من ذرات الهيدروجين لتتكون بين الذرتين اصرة مزدوجة

(٣) مع فلز المغنسيوم ../ تتفاعل هاليدات الالكيل مع المغنسيوم (Mg) بوجود الايثر الجاف مكوناً كاشف كرينيارد (الكيل هاليد المغنسيوم)

$$R-X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} RMgX$$

هاليد الكيل — كاشف كرينيارد

مثال ../ ما ناتج اضافة يوديد المثيل الى فلز المغنسيوم ؟

$$CH_3-I + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3MgI$$

يوديد المثيل — (كاشف كرينيارد) مثيل يوديد المغنسيوم

مثال (٢٠١١/٢) ../ ما هو كاشف كرينيارد ولاي الاغراض يستخدم ؟

ج ../ وهو الكيل هاليد المغنسيوم ذو الصيغة العامة (RMgX) والذي يستخدم لتحضير بعض المركبات العضوية مثل الحوامض الكاربوكسيلية .

س٦ / ...

وضح بالمعادلات فقط التفاعلات التالية ...

1. هيدروكسيد البوتاسيوم المائي مع 2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان .
2. هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي مع 1 - بروموو - 3 - اثيل بنتان .

الحل

1.

$$CH_3-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 + KCl$$

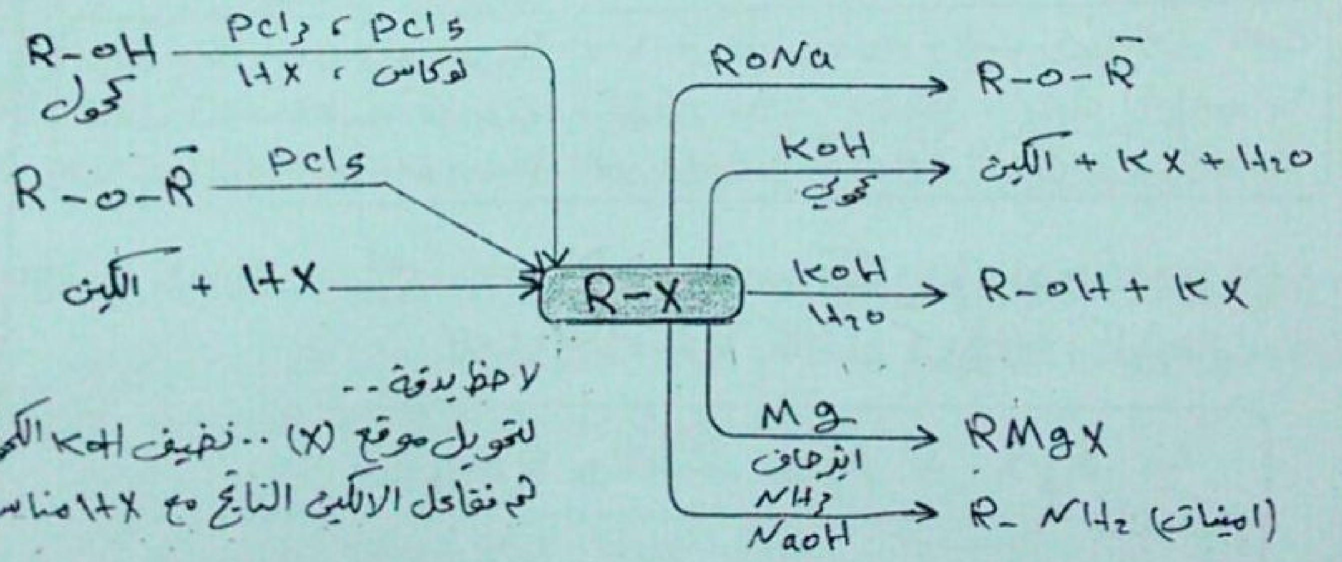
2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان ← 2 - مثيل - 2 بروبانول

2.

$$CH_3CH_2\underset{CH_2CH_3}{CH}CH_2CH_2Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} CH_3CH_2\underset{CH_2CH_3}{CH}CH=CH_2 + KBr + H_2O$$

1 - برومو - 3 - اثيل بنتان ← 3 - اثيل - 1 - بنتين

مخطط هاليدات الالكيل



لاحظ بدقة ..

لتحويل موقع (X) .. نضيف الـ KOH الكحولي ثم نفاعل الالكين الناتج مع HX مناسب

س١٩ / ..

مبتدئاً من الاثيلين ($CH_2=CH_2$) حضر اثيل كلوريد المغنسيوم ؟ .

الحل

$$CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl$$

اثيلين ← كلوريد الاثيل

$$CH_3CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2MgCl$$

اثيل كلوريد المغنسيوم

الكحولات $R-OH$ ...

وهي مركبات هيدروكاربونية فيها مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة بذرة الكاربون المشبعة.

القانون العام ⟸ $C_nH_{2n+2}O$ أو $C_nH_{2n+1}OH$

المقطع الاخير ⟸ ول

الصيغة العامة ⟸ $R-OH$

المجموعة الوظيفية ⟸ $-OH$ وجود مجموعة الهيدروكسيل

أنواعها ...

١) احادية الهيدروكسيل ... وتحتوي على (OH) واحدة مثل الكحول المثيلي (ميثانول)

٢) ثنائية الهيدروكسيل ... وتحتوي على مجموعتين (OH) مثل الاثيلين كلايكول.

٣) ثلاثية الهيدروكسيل ... وتحتوي على ثلاث مجاميع (OH) مثل الكليسرين.

CH_3-OH ميثانول

$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}$ اثيلين كلايكول

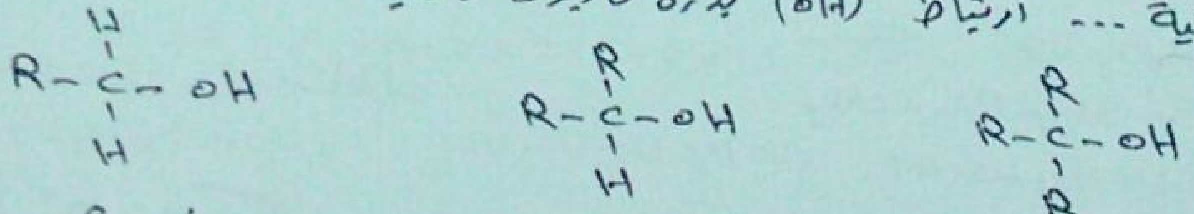
$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}$ كليسرين

أصنافها ...

١) اولية .. ارتباط (OH) بذرة كاربون اولية.

٢) ثانوية ... ارتباط (OH) بذرة كاربون ثانوية.

٣) ثالثية ... ارتباط (OH) بذرة كاربون ثالثية.



اولي $(1°)$ ثانوي $(2°)$ ثالثي $(3°)$

تسمية الكحولات ...

١) نختار اطول سلسلة كاربونية فيها مجموعة (OH) ونرقم من الطرف القريب اليها

٢) يكتب اسم الالكان المقابل + المقطع (ول) بعد كتابة المجاميع المتفرعة.

ترقيم (من الطرف القريب OH) + رقم واسم الفرع + رقم (OH) + الكانول

$CH_3CH_2CH_2-OH$ بروبانول

$Cl-CH_2CH_2CH_2-OH$ 3-كلورو-1-بروبانول

$CH_3-CH(CH_3)-OH$
2- بروبانول

$CH_3-C(CH_3)_2-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_3$
2,2,4 ثلاثي مثيل - 3- بنتانول .

س٧/ ...

أ- اكتب الاسم النظامي للمركبات التالية ؟

$CH_3-C(CH_3)_2-OH$
2-مثيل - 2- بروبانول

$CH_3-CH(OH)-CH_3$
2- بروبانول

$CH_3-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$
3-مثيل - 2- بنتانول

ب- اكتب الصيغة البنائية للمركبات التالية ؟

1) 2- مثيل - 2 - هكسانول
$CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

2) 2,2- ثنائي مثيل -1- بيوتانول
$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-OH$

3) 3- مثيل - 3- بنتانول
$CH_3-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_2-CH_3$

4) 3- اثيل هبتانول
$OH-CH_2-CH_2-CH(CH_2CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2CH_3$

5) 2- مثيل - 2- بنتانول
$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_2-CH_3$

الجناس في الكحولات ...

1) نكتب سلسلة كاربونية مستمرة (بدون تفرعات) ونضع مجموعة (OH) على اول ذرة كاربون ، ثم نضعها على ذرة الكاربون الثانية .. وهكذا شرط عدم تكرار الاسم .

2) للكحول الاولي .. نقطع (CH_3) من الطرف البعيد الى (OH) ونضعها على عدة مواقع وسطية شرط عدم تكرار الاسم .

3) للكحول الثانوي .. نعمل نفس حالات الخطوة الثانية وكذلك لبقية مواقع (OH) شرط عدم تكرار الاسم .

مثال ١٠/ (س٢)

ماهي الصيغ البنائية المحتملة للكحولات ذوات الكتلة المولية (74 g/mol) علماً ان (H=1 ، C=12 ، O=16) ؟

الحل

$C_nH_{2n+2}O = 74$

$12n + 2n + 2 + 16 = 74 \Rightarrow n = \frac{56}{14} = 4$

عدد الكاربون $= 4$

عدد الهيدروجين $= 2n+2 = 2\times4+2 = 10$

الصيغة الجزيئية $= C_4H_{10}O$

$CH_3CH_2CH_2CH_2-OH$

١- بيوتانول (١°)

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$

2- مثيل -١- بروبانول (١°)

$CH_3CH_2CH(OH)-CH_3$

2- بيوتانول (٢°)

$CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_3$

2- مثيل - 2- بروبانول (٣°)

ش ١٠٠/

اكتب الصيغ البنائية المحتملة (خمسة) للكحولات ذوات الكتلة المولية (88 g/mol) ؟

الحل

$C_nH_{2n+2}O = 88$

$12n + 2n + 2 + 16 = 88 \Rightarrow n = \frac{70}{14} = 5$

عدد C $= 5$

عدد H $= 2n+2 = 2\times5+2 = 12 \Rightarrow C_5H_{12}O$

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2(OH)$

١- بنتانول

$CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$

2- بنتانول

$CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$

3- بنتانول

$CH_2(OH)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

2- مثيل -١- بيوتانول

$CH_3-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_3$

3- مثيل - 2- بيوتانول

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-OH$

2,2- ثنائي مثيل -١- بروبانول

$CH_2(OH)CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

3- مثيل -١- بيوتانول

$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_3$

2- مثيل - 2- بيوتانول

تحضير الكحولات .../

① من تفاعل هاليد الالكيل مع KOH المائي (راجع تفاعلات R-X) ...

$$R-X + KOH \xrightarrow{H_2O} R-OH$$

② من اضافة جزيئة الماء الى الالكين بوجود H_2SO_4 ومع التسخين ، حيث تتم الاضافة حسب قاعدة ماركوتيكوف .

$$\text{الكين} + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} R-OH$$

كسر الاصرة (=)

مثلاً ..

$$CH_3CH=CH_2 + H-OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3\underset{OH}{CH}-CH_3$$

1- بروبين ماء 2- بروبانول

الميكانيكية

① $CH_3-CH=CH_2 + \overset{+}{H}-\overset{-}{O}SO_3H \longrightarrow CH_3-\underset{}{\overset{OSO_3H}{CH}}-CH_3$

1- بروبين كبريتات -2- بروبيل الهيدروجينية

يتفاعل حامض الكبريتيك مع الالكين مكوناً كبريتات الالكيل الهيدروجينية حسب قاعدة ماركونيكوف

② $CH_3\overset{OSO_3H}{CH}-CH_3 + \overset{H}{O}-H \xrightarrow{\Delta} CH_3-\overset{OH}{CH}-CH_3 + H_2SO_4$

يحصل تحلل مائي للناتج مكوناً الكحول المقابل

س/ ...

حضر .. ① 2- بيوتانول من 1- بيوتين .

② الايثانول من الاثيلين (س ٢) .

الحل

① $CH_2=CHCH_2CH_3 + H-OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3\underset{OH}{CH}CH_2CH_3$

1- بيوتين 2- بيوتانول

② $CH_2=CH_2 + H-OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3CH_2-OH$

اثيلين ايثانول

س٣.. م.. /
اكتب معادله تحضير (١- بروبانول) من (١- كلوروبروبان) ؟ .

الحل

$$CH_3CH_2CH_2-Cl + KOH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2-OH + KCl$$

١- كلوروبروبان ١- بروبانول

س٤.. /
يتوفر في المختبر المركبين (١- كلورو بيوتان) و (١- بيوتين) .. ايهما تختار لتحضير (١- بيوتانول) ؟ .

الحل .. يتم اختيار (١- كلوروبيوتان) لان استخدام (١- بيوتين) نحصل على 2- بيوتانول ..

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-Cl + KOH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2-OH + KCl$$

١- كلوروبيوتان ١- بيوتانول

س٤.. /
بالمعادلات فقط حول ..١/ 2- كلورو - 2- مثيل بروبان الى 2- مثيل - 2- بروبانول
٢- ١- بيوتين الى 2- بيوتانول .

الحل

[1]
$$CH_3-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 + KOH \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 + KCl$$

2- كلورو - 2- مثيل بروبان 2- مثيل - 2- بروبانول

[2]
$$CH_3CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4/H_2O} CH_3CH_2\underset{OH}{CH}-CH_3$$

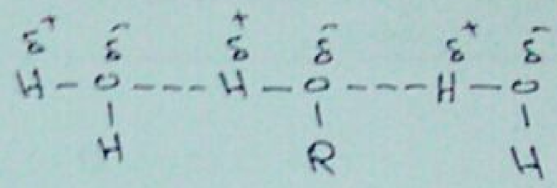
١- بيوتين 2- بيوتانول

الخواص الفيزيائية ... /

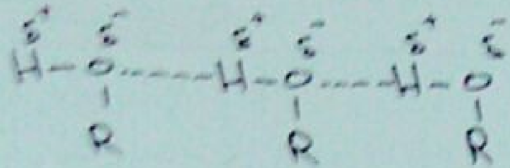
[1] هي سوائل ، تكون سامه للكحولات ذات الكتل المولية الصغيره ، وهي عديمة اللون ، وذات رائحة مميزه .

[2] ذات درجات غليان عالية جداً بالنسبة الى الالكانات .. ((علل ؟)) .. لان الكحولات تكون اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها .

[3] الكحولات ($C_1 - C_3$) تذوب بالماء بشكل تام .. ((علل ؟)) .. لقابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء .



((اواصر هيدروجينية بين الماء والكحول))



((اواصر هيدروجينية بين جزيئات الكحول))

علل.. // تقل قابلية ذوبان الكحول بالماء مع زيادة كتلتها المولية (٢٠١٢ - ٢)

ج .. // لان كبر مجموعة الالكيل يزيد من التنافر مع جزيئات الماء ، فيقل اقترابهما فيقل ذوبانها في الماء .

س.. د.. /

ايهما ذو درجة غليان اعلى .. ($CH_3CH_2CH_2-Br$) ام ($CH_3CH_2CH_2-OH$)

الحل / يعتبر $CH_3CH_2CH_2-OH$ هو الاعلى درجة غليان .. لان الكحولات تكون اواصر هيدروجينية بين جزيئاتها .. ولايحصل ذلك في هاليدات الالكيل .

الخواص الكيميائية ..... /

الكحولات فعالة لوجود (OH) فيها .. وتعتبر قواعد لويس لوجود زوجين الكتروني على ذرة الاوكسجين .. لذا فهي كاشف باحث عن النواة .. تدخل التفاعلات التالية

① مع الفلزات .... /

ويتم ازاحة (H) من مجموعة (OH) بفلز فعال مثل الصوديوم او البوتاسيوم مكوناً الوكسيدات الصوديوم او البوتاسيوم وتحرير غاز الهيدروجين ..

$$2R-O-H + 2Na \longrightarrow 2R-\overset{-}{O}-\overset{+}{Na} + H_2\uparrow$$

$$\underset{\text{ايثانول}}{2CH_3CH_2-OH} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{ايثوكسيد الصوديوم}}{2CH_3CH_2-\overset{-}{O}-\overset{+}{Na}} + H_2\uparrow$$

② مع ثلاثي او خماسي كلوريد الفسفور .... /

وفيها يتم تكوين هاليدات الالكيل وكما يلي بوجود البريدين كعامل مساعد .

$$3R-OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بريدين}} 3R-Cl + H_3PO_3$$

$$R-OH + PCl_5 \xrightarrow{\text{بريدين}} R-Cl + POCl_3 + HCl$$

مثال ../

ما ناتج اضافة PCl_5 الى الايثانول ، واضافة PCl_3 الى الميثانول ؟

الحل

(1) $CH_3CH_2-OH + PCl_5 \xrightarrow{\text{بريدين}} CH_3CH_2-Cl + POCl_3 + HCl$
ايثانول

(2) $3CH_3-OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بريدين}} 3CH_3-Cl + H_3PO_3$
ميثانول

(3) مع هاليد الهيدروجين HX ../

تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين لتكوين هاليدات الالكيل المقابلة ../

$$R-OH + HX \longrightarrow R-X + H_2O$$
ثالثي او ثانوي فقط

$CH_3CH(CH_3)-OH + HCl \longrightarrow CH_3CH(CH_3)-Cl + H_2O$

2- بروبانول — 2- كلورو بروبان

* تتوقف سرعة هذا التفاعل على ../

أ- نوع الكحول ../ حيث يتفاعل الكحول الثالثي سريعاً (اما الكحولات الثانوية والاولية فيكون التفاعل بطيئاً (اقل سرعة) .

ب- نوع HX ../ وتكون سرعة التفاعل حسب الترتيب التالي ..

$$HI > HBr > HCl$$

لاحظ بدقة .. ان تفاعل الكحول مع PCl_3 و PCl_5 و HX يعتبر احد طرق تحضير هاليدات الالكيل (R-X)

(4) انتزاع الماء من الكحولات ../

تتحول الكحولات الى الكين باضافة حامض الكبريتيك المركز وبدرجة (170°C) ويتم فيها سحب جزيئة ماء من الكحول حسب قاعدة سيتزف للحذف .

$$R-OH + H_2SO_4 \xrightarrow[(-H_2O)]{170°C} \text{الكين} + H_2O$$

قاعدة سيتزف ../ يحذف الايون الموجب من ذرة الكاربون التي تحمل اقل عدد من ذرات الهيدروجين والمجاورة لذرة الكاربون التي يحذف منها الايون السالب (Cl^- ، OH^- ، Br^-)

مثلاً

$$CH_3CH_2-OH \xrightarrow[170^\circ C]{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

الميكانيكية

① اضافة بروتون الى الكحول

$$CH_3CH_2-\ddot{O}-H + H^+ \rightarrow CH_3CH_2-\overset{\oplus}{\ddot{O}}(H)-H$$

② حذف (H_2O) وتكوين ايون الكاربونيوم

$$CH_3CH_2-\overset{\oplus}{\ddot{O}}(H)-H \rightarrow CH_3\overset{\oplus}{C}H_2 + H_2O$$

ايون الكاربونيوم

③ فقدان بروتون من ايون الكاربونيوم وتكوين الالكين

$$H-C(H)(H)-\overset{\oplus}{C}(H)(H) \rightarrow H-C(H)=C(H)-H + H^+$$

⑤ الاكسدة ...!

تتاكسد الكحولات بواسطة $KMnO_4$ او $K_2Cr_2O_4$ بوجود H_2SO_4 ، حيث يعتمد نوع الناتج على صنف الكحول المستعمل حيث يشار للاكسدة بـ [O].

طرق التمييز بين اصناف الكحولات ...!

① الاكسدة ...!

أ - تتاكسد الكحولات الاولية الى الديهايد ثم الى حامض كاربوكسيلي ..

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

$$CH_3CH_2-OH \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

ايثانول (1°)　　　ايثانال　　　حامض الخليك

ب - تتاكسد الكحولات الثانوية الى الكيتون المقابل (ويتوقف التاكسد) ..

$$CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

2- بروبانول (2°)　　　اسيتون

جـ - لا تتاكسد الكحولات الثالثية ، لاستقرارية مركباتها لان ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة (OH) خالية من ذرة الهيدروجين .

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OH \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} N.R$$

ج) كاشف لوكاس ../ مزيج من حامض الهيدروكلوريك (HCl) مع كلوريد الخارصين اللامائي $ZnCl_2$ كعامل مساعد والمستخدم للتمييز بين الكحولات وكما يلي ...

أ - لا يتفاعل كاشف لوكاس مع الكحولات الاولية .. لانه يحتاج الى حرارة عالية.

$$CH_3CH_2CH_2-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} N.R$$

ب - تتفاعل الكحولات الثانوية بعد (2-5 min) دقيقة لتتكون طبقة من هاليد الالكيل وتظهر عكره بالمحلول.

$$CH_3-CH(CH_3)-OH + HCl \xrightarrow[(2-5\,min)]{ZnCl_2} CH_3-CH(CH_3)-Cl + H_2O$$

2-بروبانول → 2-كلورو بروبان

جـ - تتفاعل الكحولات الثالثية مباشرة مع الكاشف، وظهور طبقة من هاليد الالكيل مع ظهور عكره بالمحلول (راسب).

$$CH_3-C(CH_3)_2-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3-C(CH_3)_2-Cl + H_2O$$

2-مثيل-2-بروبانول → 2-كلورو-2-مثيل بروبان

> لاحظ بدقة ..
> * تفاعل الكحولات مع كاشف لوكاس هو احد طرق تحضير هاليدات الالكيل حسب صنف الكحول ($R-OH$ (3°) يعطي $(R-X)$ 3° وهاليد ثانوي نحصل عليه من كحول ثانوي.
> * اكسدة الكحولات .. هو احد طرق تحضير الحوامض الكاربوكسيلية

س ../ علل ../ عند سحب الماء من 2-بيوتانول يعطي 2-بيوتين وليس 1-بيوتين؟

ج ../ لان السحب تم حسب قاعدة سيتزوف للحذف .. حيث تسحب (OH) ومجاورة (H) من ذرة الكاربون المجاورة لها ذات العدد الاقل من ذرات الهيدروجين.

$$CH_3CH_2CH(OH)CH_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{170°} CH_3CH=CH-CH_3 + H_2O$$

مثال ../

ما ناتج الاكسدة التامة لما يلي ../

[1] 1-بيوتانول ، [2] 2-بيوتانول ، [3] 2-مثيل-2-بيوتانول

الحل

[1] $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

بيوتانال — حامض البيوتانويك

[2] $CH_3\underset{}{\overset{OH}{CH}}CH_2CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} N-R$

2-بيوتانون

[3] $CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} N-R$

مثال 14 ../

مركب عضوي يحوي على اربع ذرات كاربون ، يستجيب لكاشف لوكاس ، وعند الاكسدة يعطي كيتون .. اكتب التفاعلات بالصيغ البنائية .

الحل

∵ المركب فيه اربع ذرات كاربون ويستجيب للكاشف .. وعند الاكسدة يعطي كيتون

∴ المركب هو 2-بيوتانول

$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-CH_3 + H_2O$

2-بيوتانول — 2-بيوتانون

$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2CH_3 + HCl \xrightarrow[2-5\ min]{ZnCl_2} CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_2CH_3 + H_2O$

2-بيوتانول — 2-كلوروبيوتان

علل ../ لا تصنف مجموعة -OH الكحولية ضمن القواعد القوية ؟ .

ج ../ لانها لا تتأين لتعطي ايون الهيدروكسيد (OH^-) .

علل ../ تعتبر الكحولات قواعد لويس . (كواشف باحثة عن النواة)

س٢ /٠٠

انبوبتان اختبار .. يحويان على سائلين غير ملونين في احدهما (١- هكسانول) وفي الاخرى (هكسان) .. كيف تميز بين السائلين .

الحل

يتم التمييز بينهما بالاكسدة بواسطة $K_2Cr_2O_7/H^+$ وكما يلي ..

$$\underset{\text{هكسانول}}{CH_3(CH_2)_4CH_2-OH} \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} \underset{\text{هكسانال}}{C_5H_{11}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{حامض الهكسانويك}}{CH_3(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH}$$

$$CH_3(CH_2)_4CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} N.R$$

> لاحظ بدقة .
> في اسئلة التمييز .. يجب استخدام نفس الكاشف للمادتين حيث يحدث تفاعل مع احدهما .. ولا يحدث تفاعل مع الاخرى .

س١٣ /٠٠

كيف تميز مختبريا بين ما يلي :

1. (١- بنتانول) و (بنتان) .
2. (2- مثيل - 2- بروبانول) و (١- بروبانول) .

الحل

[1]

$$\underset{\text{١- بنتانول}}{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-OH} \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} \underset{\text{بنتانال}}{CH_3(CH_2)_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} N.R$$

[2]

$$\underset{\text{2- مثيل - 2- بروبانول}}{CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-CH_3} + HCl \xrightarrow[(2-5)\,min]{ZnCl_2} \underset{\text{2- كلورو - 2- مثيل بروبان}}{CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}}-CH_3} + H_2O$$

$$CH_3CH_2CH_2-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} No.R$$

لاحظ بدقة
يمكن استخدام الاكسدة بالتمييز .

س١٨/ مبتدئاً بالايثانول حضر ① كلورو ايثان . ② اثيل كلوريد المغنسيوم .

الحل

① $3CH_3CH_2-OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بريدين}} 3CH_3CH_2-Cl + H_3PO_3$

ايثانول — كلورو ايثان

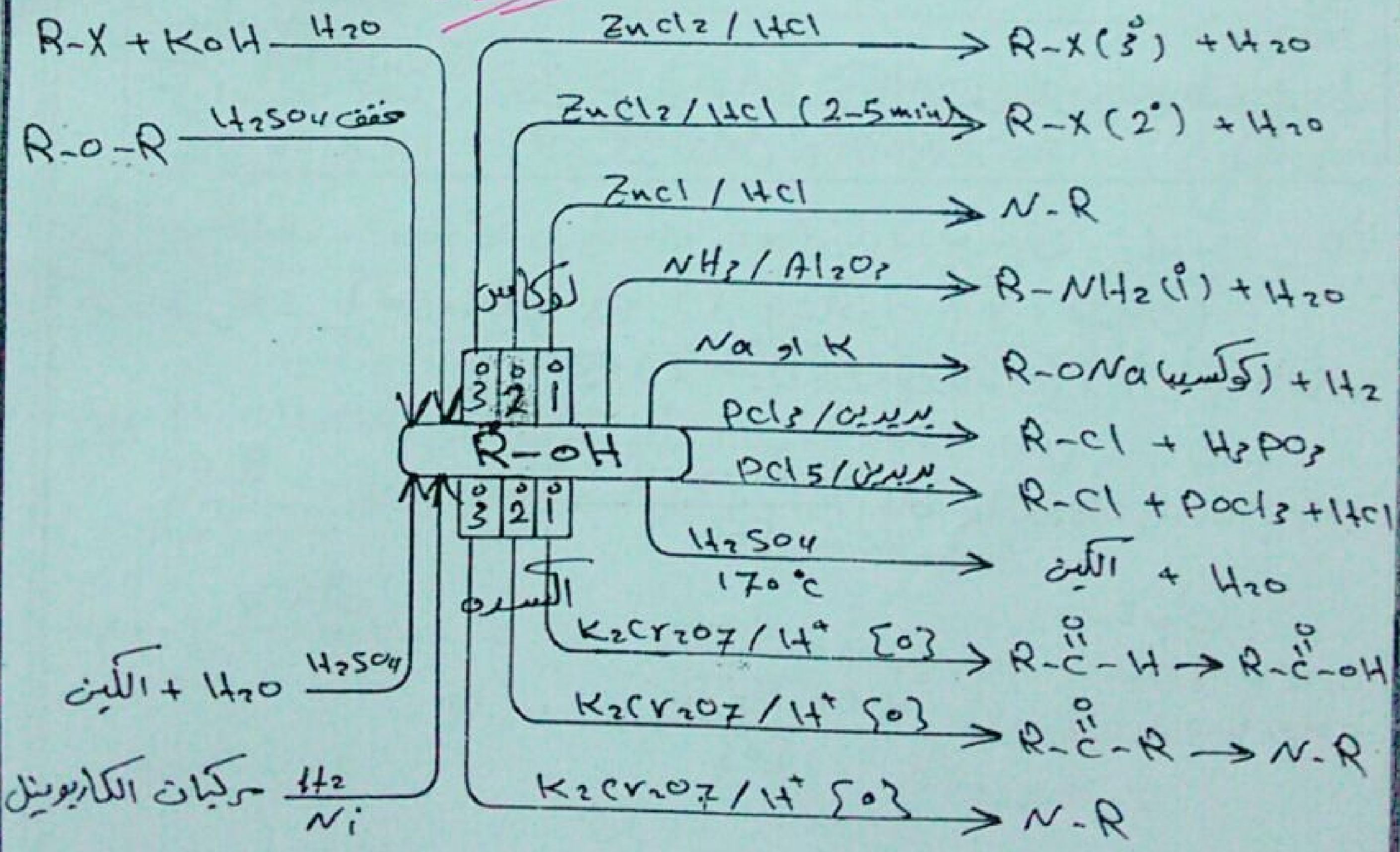
② $3CH_3CH_2-OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بريدين}} 3CH_3-CH_2-Cl + H_3PO_3$

$CH_3CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2MgCl$

كلوريد الاثيل — اثيل كلوريد المغنسيوم

مخطط تحضير وتفاعلات الكحولات

مهمة



* لتحويل موقع OH ، نضيف H_2SO_4 بدرجة (170 ْم) ، ثم نضيف للناتج HOH بوجود H_2SO_4 .

الايثرات (R-O-R) .... /

مركبات عضوية تحتوي على ذره اوكسجين مرتبطه بمجموعتين الكيل .

القانون العام ⟹ $C_nH_{2n+2}O$

المجموعه الفعالة ⟹ $-OR$ (الكوكسيد)

المقطع الاخير (المميز) ⟹ وكسي

الصيغة العامه ⟹ لها صيغتين هي ..

أ - متناظر $(R-O-\bar{R})$ .. حيث $R = \bar{R}$ مثل CH_3-O-CH_3

ب - غير متناظر $(R-O-\bar{R})$ حيث $R \neq \bar{R}$ مثل $CH_3-O-CH_2CH_3$

نظام التسمية .... /

1 التسمية الشائعة .. /

وفيها يذكر اسم مجموعتي الالكيل المتصله بذره الاوكسجين حسب الحروف الابجدية ثم يكتب لفظة (ايثر) وكما يلي .... /

$CH_3CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2CH_3$ ثنائي بيوتيل ايثر

$CH_3-O-CH_2CH_3$ اثيل مثيل ايثر

2 التسمية النظامية .... /

أ - نختار اطول سلسله من مجموعتي الالكيل (ونعتبرها السلسله الام) ومنها يشتق اسم الايثر .

ب - نرقم السلسله الام من الطرف الاقرب لذره الكاربون المتصله بذره الاوكسجين .

ج - نعتبر $(RO-)$ المتصله بالسلسله الام تفرعاً ، ويأخذ اسم الكوكسي حسب نوع مجموعة الالكيل .

د - يكتب موقع واسم التفرعات ان وجدت

* اهم مجاميع الكوكسي $(RO-)$ كما يلي .... /

حفظ

ميثوكسي CH_3-O-

ايثوكسي CH_3CH_2-O-

بروبوكسي $CH_3CH_2CH_2-O-$

2- بروبوكسي $CH_3-CH(CH_3)-O-$

ترقيم (R O-) اقل الارقام + رقم واسم التفرع على السلسلة الام (الكيد R) + رقم واسم (RO-) (الاصغر R) + اسم الالكان (الكيد R)

تغيير تفرع

$CH_3-CH(OCH_2CH_3)-CH_2-CH_3$

السلسلة الام

2- ايثوكسي بيوتان

$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$

ايثوكسي ايثان

$CH_3-O-CH_2-CH(Cl)-CH_3$

2- كلورو ميثوكسي بروبان

$CH_3-CH(OCH_3)-CH_3$

2- ميثوكسي بروبان

س12/...

أ- اكتب الاسم النظامي لما يلي.../

CH_3-O-CH_3

ميثوكسي ميثان

$CH_3-O-C(CH_3)_2-CH_3$

2- مثيل - 2- ميثوكسي بروبان

ب- اكتب الصيغة البنائية.../

2- كلورو - 2- مثيل بروبوكسي بنتان

$CH_3CH_2CH_2-O-CH_2-C(Cl)(CH_3)-CH_2CH_2CH_3$

2-2- ثنائي اثيل ميثوكسي هكسان

$CH_3-O-CH_2-C(CH_2CH_3)_2-CH_2CH_2CH_2CH_3$

مثال../

اكتب جميع الصيغ البنائية للايثرات ذات الصيغة الجزيئية $C_4H_{10}O$ ؟.

الحل

$CH_3-O-CH_2CH_2CH_3$ ميثوكسي بروبان

$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$ ايثوكسي ايثان

$CH_3-O-CH(CH_3)-CH_3$ 2- ميثوكسي بروبان

* يتم تحريك -O- على جميع المواقع الوسطية

* نقل يقطع (CH_3) ونضعها على مواقع وسطية شرط عدم تكرار الاسم

مثال اضافي .. 98/ د2 .. تمهيدي 2015

اكتب الصيغ البنائية لمركب عضوي صيغته $C_nH_{2n+2}O$ وله كتلة مولية 60 g/mol

الحل

$C_nH_{2n+2}O = 60 \Rightarrow 14n = 42 \Rightarrow n = \frac{42}{14} = 3$

عدد C $= 3$

عدد H $= 2n+2 = 2\times3+2 = 8 \Rightarrow C_3H_8O$

$CH_3CH_2CH_2-OH$ 1- بروبانول

$CH_3-CH(OH)-CH_3$ 2- بروبانول

$CH_3-O-C_2H_5$ ميثوكسي ايثان

تحضير الايثرات بطريقة وليمسون ...!

وهي مفاعلة فلز الصوديوم مع كحول مناسب لتكوين كوكسيد الصوديوم المناسب ثم مفاعلة الاخير مع هاليد الكيل مناسب (اولي فقط) للحصول على الايثر.

$R-OH + Na \rightarrow R-O-Na + \frac{1}{2}H_2$

كوكسيد الصوديوم

$R-O-Na + \bar{R}-X \rightarrow R-O-\bar{R} + NaX$

مثال..!

حضر وحسب طريقة وليمسون وما تحتاج اليه من مواد [1] ميثوكسي ايثان .. [2] ايثوكسي ايثان ؟.

الحل

[1] $CH_3-OH + Na \rightarrow CH_3-ONa + \frac{1}{2}H_2$

$CH_3-O-Na + CH_3CH_2Br \rightarrow CH_3-O-CH_2CH_3 + NaBr$

ميثوكسيد الصوديوم بروميد الاثيل ميثوكسي ايثان

[2] $CH_3CH_2-OH + Na \rightarrow CH_3CH_2-O-Na + \frac{1}{2}H_2$

$CH_3CH_2-O-Na + CH_3CH_2Br \rightarrow CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + NaBr$

ايثوكسيد الصوديوم ايثوكسي ايثان

مثال اضافي (2012/ د1) ...!

من يوديد المثيل حضر ميثوكسي ميثان ؟.

الحل

$CH_3I + KOH \xrightarrow{H_2O} CH_3-OH + KI$

$CH_3-OH + Na \rightarrow CH_3-O-Na + \frac{1}{2}H_2$

$CH_3-O-Na + CH_3-Cl \rightarrow CH_3-O-CH_3 + NaCl$

س ١٤ / ٠٠٠

① اكتب معادلة تحضير ايثوكسي بيوتان من الايثانول ؟

$CH_3CH_2-OH + Na \rightarrow CH_3CH_2-ONa + \frac{1}{2}H_2$

$CH_3CH_2-ONa + CH_3CH_2CH_2CH_2Br \rightarrow CH_3CH_2-O-CH_2CH_2CH_2CH_3 + NaBr$

ايثوكسيد الصوديوم — ايثوكسي بيوتان

② اكمل المعادلة (٢٠٠٨ / ١)

$CH_3CH_2CH_2-Br + CH_3ONa \rightarrow CH_3CH_2CH_2-O-CH_3 + NaBr$

بروموبروبان — ميثوكسيد الصوديوم — ميثوكسي بروبان

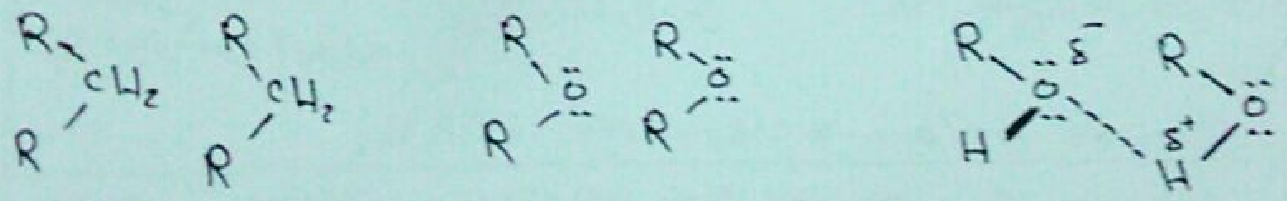
الخواص الفيزيائية ...

① درجات غليانها واطئة ، فمعظمها سوائل متطايرة او غازات مثل ميثوكسي ايثان وميثوكسي ميثان .. وهي اوطأ من درجات غليان الكحولات المقابلة لها .

② عديمة اللون ، ولها رائحة مقبولة .

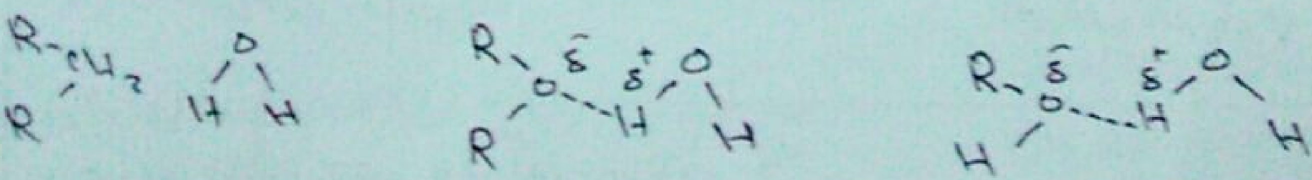
③ قابلية عالية للاشتعال .

④ قليلة الذوبان بالماء .. ((علل)) .. لعدم تكوين اواصر هيدروجينية بينها وبين الماء .



لا توجد بالالكانات — لا توجد بالايثرات — اواصر هيدروجينية بين جزيئات الكحول

* تسلك الايثرات سلوك الكحولات المساوية لها بالكتلة المولية من حيث الذوبان بالماء لاحتوائها على ذرة اوكسجين .



الكان لا يذوب بالماء — ايثر يذوب بالماء — كحول يذوب بالماء

علل (٢٠٠٩/٢) ١٠٠ تغلي الايثرات بدرجة حراره اقل من الكحولات المقابلة ؟
ج ١٠٠٠ / لان الايثرات لاتكون اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها

ش ٨ / ١٠٠٠
حدد المركب ذو درجة الغليان الاعلى لما يلي ..
أ - (CH_3CH_2OH) و (CH_3-O-CH_3)
ب - ($CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3$) و ($CH_3-O-CH_2CH_3$)

الحل .. يعتبر (CH_3CH_2-OH) و ($CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3$) ذو درجة الغليان الاعلى لان الكحولات تستطيع تكوين اواصر هيدروجينية بينية ولاتستطيع الايثرات ذلك

الخواص الكيميائية ..... /

تعتبر الايثرات مركبات مستقره ، كما وتعتبر قواعد لويس لوجود مجموعة الكوكسيد .. ومع ذلك تدخل التفاعلات التالية ..... /

(1) مع حامض الكبريتيك ..... /

أ - اذا كان الحامض مخفف ، فانة يعطي الكحولات بالتسخين ..

$$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} 2\,CH_3CH_2-OH$$

ايثوكسي ايثان — ايثانول

ب - اذا كان الحامض مركزاً ، فانة يعطي املاح الاوكسونيوم الذائبة في المحلول الحمض ، حيث تهب الايثرات زوج الكتروني الى ايون الهيدروجين ..

$$CH_3CH_2-\ddot{O}-CH_2CH_3 + \underset{\text{مركز}}{H_2SO_4} \xrightarrow{\text{بارد}} \{CH_3CH_2-\overset{+}{\underset{H}{O}}-CH_2CH_3\}\,H\bar{SO_4}$$

ايثوكسي ايثان — ملح الاوكسونيوم لايثوكسي ايثان

* يمكن استخدام ملح الاوكسونيوم لتحضير الايثرات باضافة الماء اليها .
* التفاعل مع H_2SO_4 هو طريقة للتمييز بين الايثرات والالكانات التي لاتتفاعل مع الحوامض .
* هذا التفاعل فقط للايثرات المتناظره
* يمكن استخدام (HCl) بدلاً من (H_2SO_4) .

⑥ التفاعل مع PCl_5 ../
حيث تتكون كلوريدات الالكيل .. حيث في الايثر المتناظر يتكون نوع واحد من (R-X) ، وبحالة الايثر غير المتناظر يعطي نوعين من (R-X) وكمايلي ../

$$R-O-\bar{R} + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} R-Cl + \bar{R}-Cl + POCl_3$$

$$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} 2CH_3CH_2Cl + POCl_3$$

ايثوكسي ايثان — كلورو ايثان

س15../
كيف تميز كيميائياً بين ميثوكسي ميثان والايثان ؟

الحل

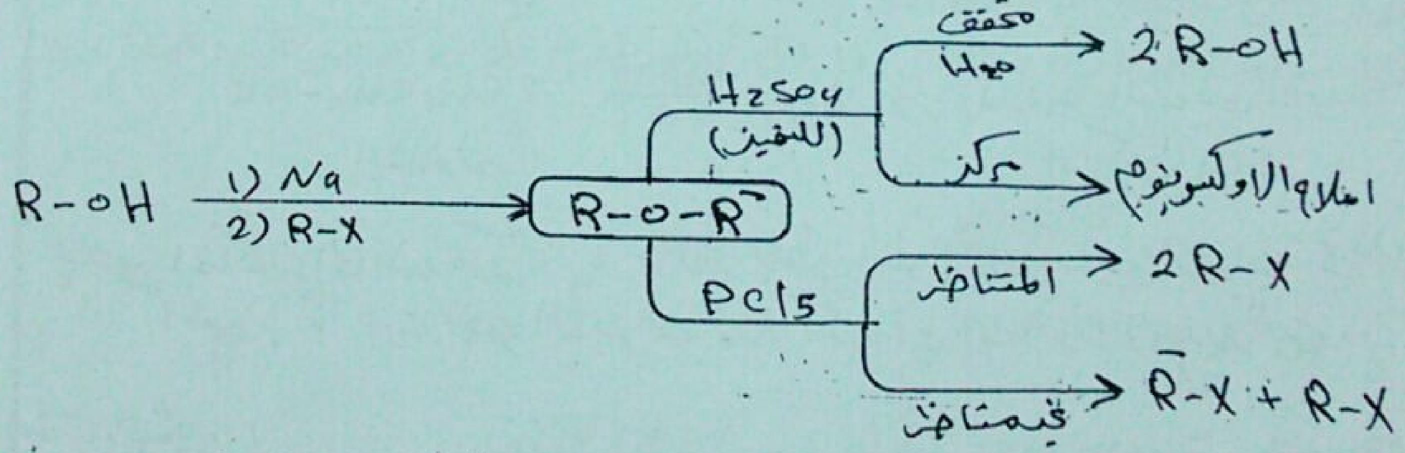
$$CH_3-O-CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} 2CH_3-OH$$

ميثوكسي ميثان — ميثانول

$$CH_3CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H^+} N.R$$

ايثان

مخطط للتحضير وتفاعلات الايثرات



أمثلة غير محلولة ../

① ما ناتج تفاعل كلوريد الاثيل مع ايثوكسيد الصوديوم (2008/1)
② ما ناتج تفاعل 1-بروبانول مع الصوديوم واضافة كلوريد الايزوبروبيل (2001/1)
③ حول 3,3-ثنائي مثيل-1-بيوتين الى 3,3-ثنائي مثيل-2-ميثوكسي بيوتان.

الالديهايدات والكيتونات .../

مركبات عضوية تشترك في مجموعة وظيفية واحده هي مجموعة الكاربونيل ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) .. لذا يطلق عليها مركبات الكاربونيل .

كيتون	مركبات الكاربونيل	الديهايد
$C_nH_{2n}O$	القانون العام	$C_nH_{2n}O$
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	المجموعة العاملة	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$
$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$	الصيغة العامة	$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
ون	المقطع الاخير	ال
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ (اسيتون)	ابسط مركب	ميثانال $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

نظام التسمية .../

1 الالديهايدات .../

أ- نرقم من ذرة كاربون الكاربونيل (وتاخذ رقم (1)) ونستمر باتجاه اطول سلسلة كاربونية ، ولا حاجة لكتابة رقم موقع مجموعة الكاربونيل .

ب- تسمى الالديهايد حسب اسم الالكان المقابل مع اضافة المقطع (ال) .

ج- تسمى التفرعات ان وجدت .

> ترقيم (تاخذ CO رقم (1)) + رقم واسم التفرعات + **الكانال**

$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
ميثانال (فورمالديهايد)

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
ايثانال (اسيتالديهايد)

$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
بروبانال

$CH_3-\underset{}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
2- كلورو بروبانال

$CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}H}-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}H}-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}H}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
2,3,4- ثلاثي مثيل بنتانال

$CH_3(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
هكسانال

$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
2- كلورو - 3- مثيل بيوتانال

٤) الكيتونات .....

أ- نختار اطول سلسلة كاربونية ، ونرقم من الطرف الاقرب لمجموعة الكاربونيل.
ب- نسمي الكيتون حسب اسم الالكان المقابل مع اضافة المقطع (ون).
جـ- نسمي التفرعات ان وجدت.

ترقيم + رقم واسم التفرعات + رقم C_1 + الكانون C_1 اقل الارقام

$CH_3-CO-CH_3$ بروبانون (اسيتون)

$CH_3-CH_2-CO-CH_3$ 2-بيوتانون

$CH_3CH_2-CO-CH_2CH_3$ 3-بنتانون

$CH_3-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-CH_2-CO-CH_3$ 4,5,5-ثلاثي مثيل-2-هكسانون

$CH_3CH_2CH_2-CO-CH_2CH_3$ 3-هكسانون

$CH_3-(CH_2)_2-CO-CH_3$ 2-بنتانون

$CH_3-CH(Cl)-CO-CH_2CH_3$ 2-كلورو-3-بنتانون

س16 ....

أ- اكتب الاسم النظامي لما يلي ؟..

$CH_3-CH(Cl)-CH_2-CO-H$ 3-كلورو بيوتانال

$CH_3-CO-CH(CH_2CH_3)-CH_3$ 3-مثيل-2-بنتانون

ب- ما الصيغة البنائية لما يلي ؟.

1) 3-مثيل بيوتانال: $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CO-H$

2) 2-هكسانون: $CH_3CH_2CH_2CH_2-CO-CH_3$

3) 3-مثيل-4-هبتانون: $CH_3CH_2CH(CH_3)-CO-CH_2CH_2CH_3$

4) 2,3,4-ثلاثي مثيل بنتانال: $CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CO-H$

س/ ٧ (٢٠٠٧/ ٢) .../
اكتب جميع الصيغ البنائية للمركب C_4H_8O مع التسمية ؟.
الحل/
ان عدد ذرات الهيدروجين ضعف الكاربون مع وجود ذره اوكسجين واحده دلالة ان الصيغة تعود لمركبات الكاربونيل .

$CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H$ بيوتانال | $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H$ 2-مثيل بروبانال | $CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3$ 2-بيوتانون

تحضير الالديهايدات والكيتونات ...!

١) تحضير الالديهايد .../ من اكسده الكحولات الاولية بواسطه $K_2Cr_2O_7$ او $KMnO_4$ /...

$$CH_3CH_2-OH \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H + H_2O$$

* يجب السيطره على الاكسده .. لسهولة اكسدة الالديهايد الى حامض كاربوكسيلي

٢) تحضير الكيتون .../ من اكسدة الكحولات الثانوية .../

$$CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3 + H_2O$$

مثال ../
ما ناتج الاكسدة التامه الى مايلي .. ١) ١- بروبانول . ٢) 2- بنتانول . ٣) 2- مثيل - 2- بروبانول . ؟ .
الحل

١) $CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}} \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH + H_2O$

١- بروبانول — ١- بروبانال

٢) $CH_3CH_2\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3 \xrightarrow{[O]} N-R$

2- بنتانول — 2- بنتانون

٣) $CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow{[O]} N-R$

س١٧/...
حضر ما يلي .. ① الايثانال (س٢) .. ③ 2- بنتانون

الحل ..
لاحظ بدقة .. ان عدد ذرات الكاربون بين الكحول ومركبات الكاربونيل الناتجة منها يجب ان تكون متساوية .

① $CH_3CH_2-OH \xrightarrow[K_2Cr_2O_7/H^+]{[O]} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

ايثانول ← ايثانال

② $CH_3\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}HCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[[O]]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3$

2- بنتانول ← 2- بنتانون

س١٩/...
مبتدئاً بالاثيلين حضر الايثانال ؟ .

$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3CH_2-OH$

اثيلين ← ايثانول

$CH_3CH_2-OH \xrightarrow[[O]]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

ايثانال

س١٥/..
اكتب الاسم والصيغة البنائية الذي يتأكسد ليعطي .. ① ايثانال . ③ 2-مثيل بروبانال .. ④ 2- بيوتانون ؟ .

الحل

① $CH_3CH_2-OH \xrightarrow[K_2Cr_2O_7/H^+]{[O]} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

ايثانول ← ايثانال

② $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H_2 \xrightarrow{[O]} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

2- مثيل بروبانول ← 2- مثيل بروبانال

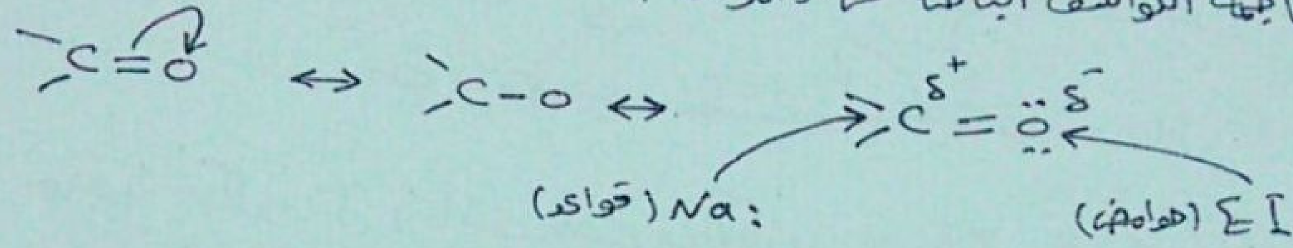
③ $CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{C}}H-CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$

2- بيوتانول ← 2- بيوتانون

لاحظ بدقة . يجب ان تتساوى عدد ذرات كاربون المركب الناتج + الكحول .

قطبية مجموعه الكاربونيل ../

تمتاز مجموعه الكاربونيل بالقطبية العالية ، فتظهر على الكاربون شحنة جزئية موجبة (تهاجمه الكواشف الباحثة عن النواه) وتظهر على الاوكسجين شحنة جزئية سالبة (تهاجمه الكواشف الباحثة عن الالكترون)



الخواص الفيزيائية ../

1- جميع الالديهايد والكيتون سوائل بدرجة حرارة الغرفة ماعدا الميثانال فهو غاز.
2- للالديهايد روائح غير مقبوله بينما الكيتون فلة روائح مقبوله.
3- كثافة كل منهما اقل من كثافة الماء.
4- تذوب بالماء (لقطبية مجموعه الكاربونيل) وتذوب بالمذيبات العضوية (الايثر)
5- درجات غليانهما اعلى من الالكانات واقل من الكحولات ذات نفس الكتلة المولية

(علل) الجواب لوجود مجموعه الكاربونيل ، حيث تجعلها مركبات قطبية فتكون اواصر هيدروجينية بينية اقل من قوه الاواصر الهيدروجينية في الكحول
اما الالكانات فهي مركبات لاقطبية ولاتستطيع تكوين اواصر هيدروجينية

* تذوب الالديهايدات بالماء لقابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية.
* يكون تسلسل درجات الغليان كما يلي..

الكحولات > مركبات الكاربونيل > الالكانات

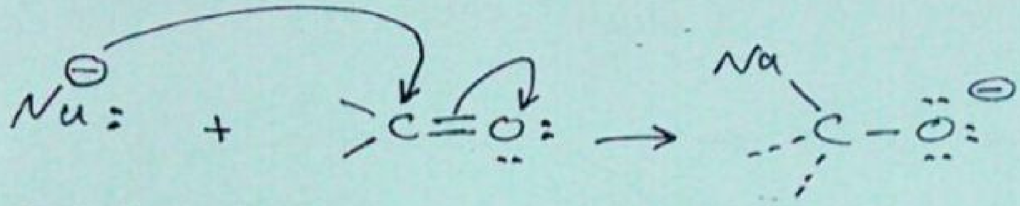
س../ حدد المركب العضوي الاعلى درجة غليان للمركبين (CH_3-OH) ، ($H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$)

ج../ يعتبر الميثانول CH_3-OH هو الاعلى درجة غليان .. لان الكحول لها درجات غليان اعلى من الالديهايد ($H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$) المتقاربة بالكتل المولية بسبب قوه الاواصر الهيدروجينية بالكحول

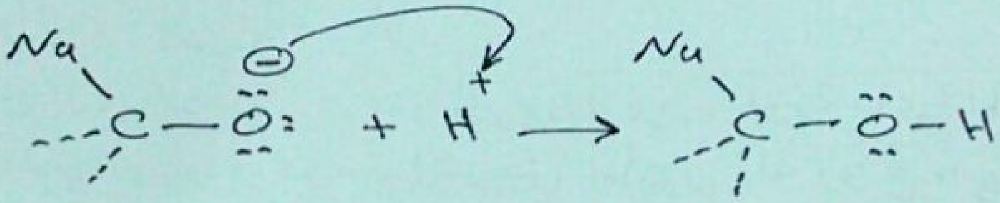
الخواص الكيميائية ..

يتفاعل الالديهايد والكيتون تفاعلات اضافة نيوكليوفيلية وكما يلي ..

يهاجم الكاشف الباحث عن النواة ذرة كاربون مجموعة الكاربونيل وتكوين آصرة جديدة مع كسر الآصرة (π) بين الاوكسجين والكاربون



مهاجمة الالكتروفيل (كاشف باحث عن الالكترون) E^+ للناتج من الخطوة الاولى



ومن اهم التفاعلات هي ..

② اختزالها بالهيدروجين (الهدرجة) ..

يختزل الالديهايد الى كحول اولي ، ويختزل الكيتون الى كحول ثانوي عند تفاعلها مع الهيدروجين بوجود (Ni او Pt) كعامل مساعد . مثلا ..

$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H + H_2 \xrightarrow[\{Red\}]{Ni} CH_3CH_2-OH$$

ايثانال ← ايثانول (1°)

$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3 + H_2 \xrightarrow[\{Red\}]{Ni} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

بروبانون ← 2-بروبانول (2°)

يرمز للاختزال بالرمز [Red]

لاحظ بدقة.. يتم كسر احد اواصر الكاربونيل واضافة (H) على (O) واخرى على (C)

س/ ..

اكمل المعادلات التالية .. ؟

① $C_2H_5-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3 \xrightarrow[H_2/Ni]{\{Red\}} C_2H_5-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-CH_3$

2-بيوتانون ← 2-بيوتانول

② $C_2H_5-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H \xrightarrow[H_2/Ni]{\{Red\}} C_2H_5-CH_2-OH$

بروبانال ← بروبانول

س ٤٢/...
وضح بالمعادلات فقط تحويل البروبانون الى بروبين ؟

الحل

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2 \xrightarrow[\{Red\}]{Ni} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3$$

استيتون — 2-بروبانول

$$CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{170°C} CH_3-CH=CH_2 + H_2O$$

بروبين

٤٢ الاختزال الى الالكانات ...

تتحول الالديهايدات والكيتونات الى الالكانات المقابلة حسب طريقة كلمنسون ونتخدم استخدام ملغم (زئبق - خارصين) مع حامض الهيدروكلوريك (HCl) كعامل مختزل

للكيتون
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\bar{R} \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} R-CH_2-\bar{R}$$

للالديهايد
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} R-CH_3$$

فمثلاً
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_2H_5 \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} CH_3CH_2-C_2H_5$$

2-بيوتانون — بيوتان

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} CH_3-CH_3$$

ايثان

> لاحظ بدقة..
> * ان الاختزال هو تحويل الاصره المزدوجة في مجموعه الكاربونيل الى ذرتين هيدروجين مع انشقاق ذره الاوكسجين

٤٣ التفاعل مع الهيدرازين ....

تتفاعل مع الهيدرازين NH_2NH_2 مكونة الهيدرازون والتي تسمى قواعد شيف .

* تتحول مجموعه الكاربونيل الى مركب صيغة $(R-C=N-NH_2)$ مع سحب جزيئة ماء .
* يستخدم هذا التفاعل للاستدلال على مجموعه الكاربونيل من خلال تكوين نواتج صفراء برتقالية .

$$CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + H_2N-NH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=N-NH_2 + H_2O$$

هيدرازين — اسيتالديهايد هيدرازون

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=O + H_2N-NH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=N-NH_2 + H_2O$$

استيون — هيدرازين — استيون هيدرازون

س ١٩/..

١) حضر البروبان من البروبانال -
٢) اكتب تفاعل اضافة الهيدرازين الى البروبانال -

الحل/

١) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} CH_3CH_2CH_3$

بروبانول — بروبان

٢) $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2N-NH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2CH=N-NH_2 + H_2O$

بروبانال — هيدرازين — بروبانالديهايدهيدرازون

٤) الاكسدة .../

علل../ تتفاعل الالديهايدات تفاعلات الكسرة ولاتتفاعل الكيتونات ؟.

ج../ لوجود ذره هيدروجين مرتبطة بمجموعة الكاربونيل في الالديهايد ولاتوجد في الكيتون

* يستخدم تفاعل الاكسدة للتمييز بين الالديهايد والكيتون من خلال نوعين من الكواشف وهي ../

م - كاشف تولن ../

وهو محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2OH$ والمستخدم للكشف عن الالديهايد .

حيث تتاكسد الالديهايدات بالكاشف لتعطي ملح الحامض العضوي واختزال الكاشف الى الفضة التي تترسب على الجدران الداخلية لانبوبة التفاعل بهيئة مرآه فضية مميزه .. ولايحدث ذلك للكيتونات -

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\bar{O}\overset{+}{N}H_4 + 2Ag\downarrow + H_2O + 3NH_3$$

الديهايد — كاشف تولن — ملح الحامض — مرآه الفضة

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\bar{R} + Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow No\text{-}R$$

كيتون

٥ - محلول فهلنك .../

محلول قاعدي ازرق غامق ملح كبريتات النحاس II القاعدية ، ويحتوي على جذور سالبة مثل السترات والترترات لمنع تكون راسب هيدروكسيد النحاس وذلك لانها تكون معقدات مستقره دائما .

حيث تتأكسد الالديهايدات ويتم اختزال ايونات النحاس II الى اوكسيد النحاس I ذو اللون الاحمر .. الذي يدل على مجموعة الديهايد .. ولايتفاعل مع الكيتون .

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Cu^{+2} + 5OH^- \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

(الديهايد) (في معقد) (راسب احمر)

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + Cu^{+2} + OH^- \rightarrow N.R$$

(كيتون)

ث٢ + س١٢ + (١/٢٠٠٤) ..

كيف تميز عملياً بين البروبانال والبروبانون باستخدام ١ محلول فهلنك .. ٢ كاشف تولن ؟ .

١

$$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Cu(OH)_2 + NaOH \rightarrow CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+ + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

(بروبانال) (محلول فهلنك) (راسب احمر)

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + Cu(OH)_2 + NaOH \rightarrow N.R$$

٢

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Ag(NH_3)_2OH \rightarrow CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-NH_4^+ + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

(بروبانال) (كاشف تولن) (مرآة فضية)

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + Ag(NH_3)_2OH \rightarrow N.R$$

س١٦ ...

لاحظ المخطط واجب عمايلي ١ اكتب الصيغ البنائية A , B , C مع التسمية ٢ ايهما ذو درجة غليان اعلى B او C ولماذا .. ٣ اكتب صيغة ايزومر (B) لاتتأكسد بـ $K_2Cr_2O_7$.

$$C_4H_9Br \xrightarrow{OH^-} C_4H_9OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} C_4H_8O \xrightarrow{\text{فهلنك}} N.R$$

الحل

$$CH_3CH_2\underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}HCH_3 \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{\text{فهلنك}} N.R$$

(A) 2-بروموبيوتان

(B) 2-بيوتانول

(C) 2-بيوتانون

ج) درجة غليان (2-بيوتانول) (B) اعلى من 2-بيوتانون (C) بسبب امتلاك الكحولات للاواصر الهيدروجينية البينية ؟.

د)

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OH$$

2-مثيل-2-بروبانول

س ١٠٠
يتكون المركب (A) من ثلاث ذرات كاربون ، يتاكسد ليعطي المركب (B) وهذا بدوره لا يعطي كشف محلول فهلنك ، وعند تفاعل (A) مع Na ينتج المركب (C) اما عند اختزال (B) فانه يعطي (A) .. اجب عما يلي .. أ) اكتب الصيغ البنائية A ، B ، C .. ب) اكتب معادلات تكوين A و B ، C ؟.

الحل
يعتبر المركب (A) كحول ثانوي لانه يتاكسد ليعطي كيتون الذي لا يتفاعل مع محلول فهلنك

$$\underset{(A)}{CH_3-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH_3} \xrightarrow[\{O\}]{K_2Cr_2O_7/H^+} \underset{(B)}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3}$$

2-بروبانول بروبانون

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + Cu(OH)_2 + NaOH \longrightarrow N.R$$

$$\underset{(A)}{CH_3-\overset{OH}{CH}-CH_3} + Na \longrightarrow CH_3-\overset{O^-Na^+}{CH}-CH_3 + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

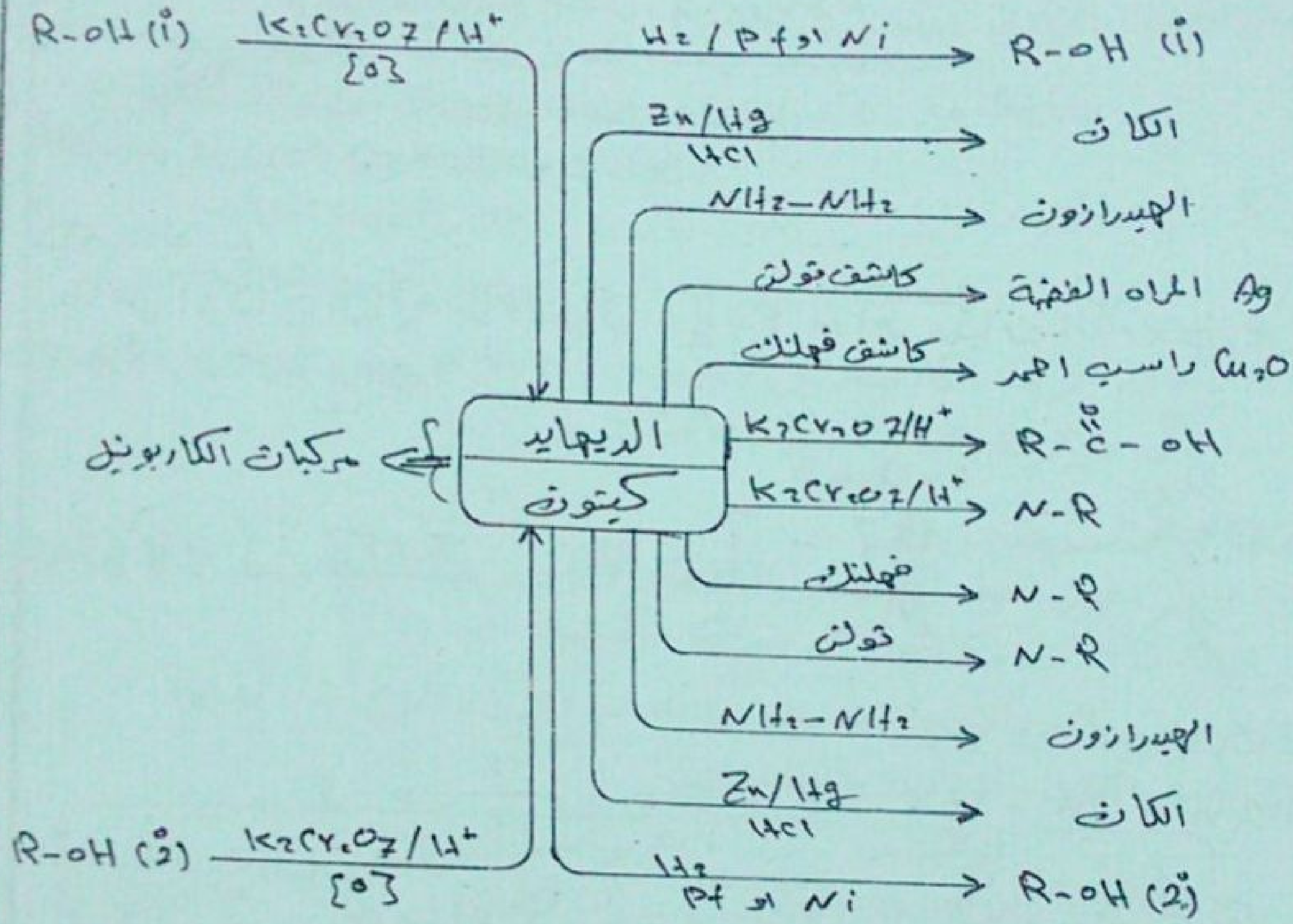
ايزوبروكسيد الصوديوم

$$\underset{(B)}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3} \xrightarrow[Pt]{H_2} \underset{(A)}{CH_3-\overset{OH}{CH}-CH_3}$$

علل ١٠٠ / تعتبر الالديهايدات اكثر فعالية من الكيتونات ؟.
ج ١٠٠ / لان الالديهايدات تمتلك ذرة الهيدروجين الحامضية الحارقة

علل ١٠٠ / يتفاعل بيوتانال مع كاشف تولن ولا يتفاعل الاسيتون ؟.
ج ١٠٠ / لان بيوتانال يمتلك ذرة هيدروجين حامضية (الدهايد)

مخطط لتفاعلات وتحضير مركبات الكاربونيل



أمثلة محلولة وغير محلولة ...

١) مثال ..
مركب عضوي يحوي على مجموعة الكاربونيل .. كتلته المولية 58 g/mol ، ارسم جميع الصيغ البنائية له .. موضحاً ايهما اكثر فعالية .. ثم ميز بينهما ؟.

٢) مثال ..
ما الصيغ البنائية لجميع مركبات الكاربونيل ذات الكتلة المولية 72 g/mol مع التسمية

٣) مثال ..
ما ناتج التفاعل لما يلي ..
أ- كاشف تولن مع 2- مثيل بيوتانال ١/٩٩
ب- اختزال 2- بيوتانون ومعاملة الناتج مع HBr (١/٢٠٠٢)
ج- أكسدة البيوتانال أكسدة تامة (١/٢٠١٠)

٣ مثال ٠٠/

عبر عن التفاعلات التالية بصيغ تركيبية ؟.

أ- حضر البروبانون من البروبين ١/٩٩

ب- من احد هاليدات الالكيل حضر 2-بيوتانال ٢٠٠٤/ ١

ج- حضر البيوتان من كيتون مناسب .

د- من احد مركبات الكاربونيل حضر 3-مثيل-2-بيوتانول

هـ- من كلوريد الاثيل حضر الايثانال

٤ مثال ٠٠/

ماهي المركبات الناتجة من اختزال 87g من احد مركبات الكاربونيل بواسطة 3g من الهيدروجين ؟.

H_2	$C_nH_{2n}O$
3	87
2	M

$$\Rightarrow M = \frac{2 \times 87}{3} = 58\ g/mol$$

$$C_nH_{2n}O = 58$$

$$12n + 2n + 16 = 58 \Rightarrow n = \frac{42}{14} = 3$$

$$C = 3$$
$$H = 2n = 3 \times 2 = 6 \Rightarrow C_3H_6O$$

$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ بروبانال

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ بروبانون

$$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2 \xrightarrow[\{Red\}]{Pt} CH_3CH_2CH_2-OH$$

1- بروبانول

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2 \xrightarrow[\{Red\}]{Pt} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

2- بروبانول

الحوامض الكاربوكسيلية .../

مركبات عضوية ، المجموعة الفعالة فيها هي مجموعة الكاربوكسيل $-COOH$

مثل حامض الخليك ($CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$)

القانون العام ⇐ $C_nH_{2n}O_2$

المقطع الاخير ⇐ ويك

الصيغة العامة ⇐ $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ (R = مجموعة الكيل او H)

المجموعة الفعالة ⇐ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ او $-COOH$

* تتكون مجموعة الكاربوكسيل ($-COOH$) من مجموعتين هي مجموعة كاربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ ومجموعة هيدروكسيل ($-OH$) .

نظام التسمية .../

1. نختار اطول سلسلة كاربونية (فيها اكثر عدد من التفرعات) ، ثم نرقم بحيث تأخذ ذرة كاربون مجموعة الكاربوكسيل رقم (1) .
2. نسمي التفرعات (ان وجدت) حسب الحروف الابجدية العربية .
3. نتبع القاعدة التالية بالتسمية ..

حامض + ترقيم تأخذ ($COOH$) رقم (1) + رقم واسم التفرعات (ان وجدت) + الكانويك

مثال ../

ما اسم المركبات التالية ../

1. $HCOOH$ حامض الميثانويك
2. CH_3-COOH حامض الايثانويك
3. $CH_3-\underset{}{\overset{Br}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ حامض - 2 - برومو بروبانويك
4. $CH_3CH_2\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{CH}CH_2COOH$ حامض 3,4 - ثنائي مثيل هكسانويك
5. $CH_3(CH_2)_3-COOH$ حامض البنتانويك

س ../

1. اكتب الاسم النظامي للمركب ../

$CH_3-CH_2-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ حامض - 2 - كلورو 2 - مثيل بيوتانويك

ع/ ارسم الصيغة البنائية لكل مما يلي .../

أ- حامض 2-مثيل بيوتانويك

$CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH$

ب- حامض 3-كلورو بروبانويك

$Cl-CH_2-CH_2-COOH$

ج- حامض 2,3-ثنائي مثيل هكسانويك

$CH_3CH_2CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$

د- حامض 3-مثيل بنتانويك

$CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$

مثال اضافي../ ما الحوامض العضوية (الكاربوكسيلية) ذات الكتلة المولية (88 g/mol)؟

الحل

$C_nH_{2n}O_2 = 88 \Rightarrow 12n + 2n + 2\times16 = 88$

$\therefore n = \frac{56}{14} = 4$ عدد (C) $\Rightarrow$ الصيغة الجزيئية $= C_4H_8O_2$

$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-H$ حامض البيوتانويك

$CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH$ حامض 2-مثيل بروبانويك

تحضير الحوامض الكاربوكسيلية ..../

أ/ من الاكسدة التامة للكحولات الاولية../

وهي اكسدة الكحولات الاولية اكسدة تامة او من اكسدة الالديهايد لنحصل على الحوامض الكاربوكسيلية.

س/ ...

من الايثانول حضر حامض الايثانويك ؟.

$CH_3CH_2-OH \xrightarrow[\{O\}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H \xrightarrow{\{O\}} CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH$

* ان عدد ذرات الكاربون بالحامض تكون مساوية لعددها في الكحول.

ب/ باستخدام كاشف كرينيارد .../

وتعتمد على تفاعل هاليد الالكيل مع فلز المغنسيوم لنحصل على الكاشف ثم مفاعلة الكاشف مع غاز (CO_2) ثم اجراء عملية التحلل المائي في وسط حامضي لنحصل على حامض كاربوكسيلي

* ان الحامض الناتج يحتوي على ذرة كاربون اضافية اكثر من مجموعة الالكيل في الهاليد او الكاشف.

*** خطوات التفاعل :-**

1/ $R-X + Mg \xrightarrow[\text{جاف}]{\text{ايثر}} RMgX$

2/ $RMgX + CO_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgX$

3/ $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgX \xrightarrow{H^+/H_2O \text{ or } H^+/HCl} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

مثال :-

من بروميد المثيل حضر حامض الخليك (الايثانويك) ؟

الحل

$CH_3-Br + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3MgBr + CO_2$

بروميد المثيل — مثيل بروميد المغنسيوم

$\longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgBr \xrightarrow{H_2O/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

حامض الايثانويك

مثال :-

مبتدأ بالايثانال حضر حامض البروبانويك ؟

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2-OH$

ايثانال — ايثانول

$3CH_3CH_2-OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بريدين}} 3CH_3CH_2-Cl + H_3PO_3$

كلوريد الاثيل

$CH_3CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2MgCl$

كاشف كرينارد

$CH_3CH_2MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgCl$

مركب وسطي

$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgCl + HCl \longrightarrow CH_3CH_2COOH + MgCl_2$

حامض البروبانويك

> لاحظ بدقة.. يجب ان يكون عدد ذرات الكاربون في المركبين غير متساوي فنفكر بطريقة كرينيارد

مثال ١٠:
مبتدأ بكلوريد الاثيل حضر حامض البروبانويك ؟ .

$CH_3CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2-MgCl$
كلوريد الاثيل

$CH_3CH_2MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-MgCl$
كاشف كرينيارد

$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-MgCl \xrightarrow{H^+/H_2O} CH_3CH_2-COOH$
حامض البروبانويك

س ١٠٠ / ج٤
حضر حامض البروبانويك من ① بروميد الاثيل . ② البروبانال .

الحل
① $CH_3CH_2-Br + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2Mg-Br + CO_2$
بروميد الاثيل — كاشف كرينيارد

$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xleftarrow{H^+/H_2O} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-MgBr$
حامض البروبانويك

② $CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[\{O\}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

س ١٠٠ / ج٤
مبتدأ بالبروبانال حضر حامض البيوتانويك ؟ .

$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2CH_2-OH$
بروبانال — ١- بروبانول

$3CH_3CH_2CH_2-OH + 3PCl_3 \xrightarrow{\text{بريدين}} 3CH_3CH_2CH_2-Cl + H_3PO_3$
كلوريد البروبيل

$CH_3CH_2CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2CH_2MgCl$
كاشف كرينيارد

$CH_3CH_2CH_2MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgCl$
مركب وسطي

$CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgCl + HCl \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2COOH + MgCl_2$
حامض البيوتانويك

س٢٥..

حضر حامض البيوتانويك من كحول البروبانول ج.

$3CH_3CH_2CH_2-OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بريدين}} 3CH_3CH_2CH_2-Cl + H_3PO_3$

البروبانول

$CH_3CH_2CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثرجاف}} CH_3CH_2CH_2MgCl$

كلوريد البروبيل

$CH_3CH_2CH_2MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOMgCl$

كاشف كرينيارد

$CH_3CH_2CH_2COOMgCl + HCl \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + MgCl_2$

مركب وسطي

حامض البيوتانويك

س.. اكتب مثلاً بالمعادلات تحضير حامض البيوتانويك باستخدام كاشف كرينيارد وهاليد الالكيل مناسب ج.

الحل

$CH_3CH_2CH_2-Br + Mg \xrightarrow[\text{جاف}]{\text{ايثر}} CH_3CH_2CH_2MgBr$

بروميد البروبيل

كاشف كرينيارد

$CH_3CH_2CH_2MgBr + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOMgBr$

وسطي

$CH_3CH_2CH_2COOMgBr \xrightarrow[H_2O]{H^+} CH_3CH_2CH_2COOH + Mg(OH)Br$

حامض البيوتانويك

> لاحظ بدقة
>
> يجب ان يكون (R-X) المستخدم اقل بذرة كاربون واحدة من عدد ذرات كاربون الحامض المراد تحضيره -

---

س٢٠..

استنتج الصيغ البنائية للمركبات العضوية A ، B ، C ، D ، E في مخطط التفاعلات الاتية علماً ان (A) مركب عضوي يحتوي على ثلاث ذرات كاربون

$A \xrightarrow{HCl} B \xrightarrow[\text{ايثرجاف}]{Mg} C \xrightarrow{CO_2} D \xrightarrow{HCl} E$

الحل

$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3 \xrightarrow[\text{ايثر جاف}]{Mg}$

(A) بروبين

(B) 2-كلورو بروبان

$CH_3-\overset{CH_3}{CH}-Mg-Cl \xrightarrow{CO_2} CH_3-\overset{CH_3}{C}HCOOMgCl \xrightarrow{HCl} CH_3-\overset{CH_3}{C}H-COOH + MgCl_2$

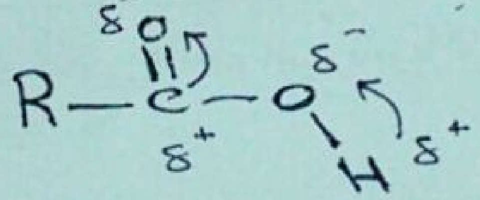
كلوريد المغنيسيوم - الايزوبروبيل (C)

المركب (D)

حامض 2-مثيل البروبانويك (E)

قطبية مجموعة الكاربوكسيل ..!

تمتاز الصفة القطبية لمجموعة الكاربونيل والهيدروكسيل في جزيئة الحامض بكونها عالية تفوق تلك المناظرة لها في الكحولات والتي تعمل على تكوين اواصر هيدروجينية قوية جداً (اقوى من الكحولات).



الخواص الفيزيائية ..!

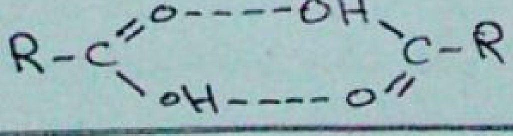
1) الحوامض ذات الكتل المولية الواطئة (اقل من C_{10}) تكون سوائل ذات رائحة حادة وغير مقبولة.

2) تزداد درجات الغليان بزيادة كتلتها المولية وهي اعلى من درجات غليان الكحولات المقابلة.

(علل) الجواب: بسبب القطبية العالية لمجموعة الكاربوكسيل في الحوامض، فتكون اواصر هيدروجينية تفوق من تلك المناظرة لها في الكحولات.

3) الحوامض ذات الكتل المولية الصغيرة جيدة الذوبان بالماء، وتقل قابلية الذوبان للحوامض ذات الكتل الاكبر

(اواصر هيدروجينية)



س/..
حدد المركب العضوي الاعلى درجة غليان لكل من الازواج التالية ؟.

أ - (CH_3COOH) و (CH_3CH_2-OH)

هـ - (CH_3COOH) و ($CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$)

الحل

ان حامض الخليك (حامض كاربوكسيلي) ذو درجة غليان اعلى من الايثانول CH_3CH_2OH واعلى من البروبانون ($CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$). بسبب القطبية العالية لمجموعة كاربوكسيل الحوامض.

الخواص الكيميائية ../

1 الحامضية ../ يكتسب الحوامض الكاربوكسيلية الصفة الحامضية من خلال قابليتها على فقدان بروتون مجموعة الكاربوكسيل، فيمكنها التفاعل مع القواعد وتكوين ملح وماء.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NaOH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+ + H_2O$$

حامض كاربوكسيلي + قاعدة ← ملح (الكاربوكسيلات الصوديوم) + ماء

مثال ../
ما ناتج تفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم وماذا يثبت هذا التفاعل ؟

الحل

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NaOH \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+ + H_2O$$

خلات الصوديوم

يثبت هذا التفاعل حامضية مركبات الكاربوكسيل

2 تفاعل الحوامض مع الكاربونات والبيكاربونات ../

تتفاعل مع الكاربونات (Na_2CO_3) والبيكاربونات ($NaHCO_3$) مكوناً ملح الحامض وتحرير CO_2 و H_2O

* يعتبر هذا التفاعل طريقة للكشف عن مجموعة الكاربونيل في الحوامض

س٢ /..
اكتب معادلة تفاعل حامض الخليك مع بيكاربونات الصوديوم ؟.

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\bar{O}\overset{+}{Na} + CO_2 + H_2O$$

ايثانوات الصوديوم

٣ الاسترة /..
تتفاعل الحوامض مع الكحولات بوجود عامل مساعد (HCl او H_2SO_4) لتكوين الاستر المقابل وماء وحسب المخطط

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-O\bar{R} \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\bar{R} + H_2O$$

حامض — كحول — استر — ماء

* هذا التفاعل انعكاسي ويمثل احدى طرق تحضير الاسترات .

مثال /..
حول حامض الخليك الى خلات الاثيل وما تحتاج اليه من مواد ؟.
الحل

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + C_2H_5OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5 + H_2O$$

حامض الخليك — ايثانول — خلات الاثيل — ماء

٤ اختزال الحوامض الكاربوكسيلية /..
تختزل الحوامض بواسطة هيدريد الليثيوم الالمنيوم ($LiAlH_4$) مكوناً كحول اولي تكون عدد ذرات الكاربون فيه مساوية لعدد ذرات كاربون الحامض.

* لا تختزل الحوامض باستخدام (H_2/Ni) كعامل مختزل

مثال /.. حول حامض الخليك الى الايثانول ؟..
الحل

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{ايثر}} CH_3CH_2-OH$$

حامض الخليك — هيدريد الليثيوم الالمنيوم — ايثانول

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow[Ni]{H_2} ?$$

اكمل المعادلة — لاحظ بدقة

س١٢../
كيف تميز مختبرياً بين مايلي (3) - البيوتانال وحامض البيوتانويك
(5) - الايثانول وحامض الايثانويك

الحل .. يمكن اكسدة البيوتانال للحامض ولايمكن ذلك للحامض ..

[3]

$CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

١-بيوتانال — حامض البيوتانويك

$CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} N.R$

حامض ال

لاحظ بدقة .. لايمكن استخدام كاشف تولن لان الالديهايد والحوامض كلاهما حامضية

[5]

$CH_3CH_2-OH \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{\text{[O]}} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

ايثانول — ايثانال — حامض الايثانويك

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} N.R$

حامض ايثانويك

مثال اضافي../ ٢٠٠٨/١
مركب عضوي (A) كتلة المولية 46 g/mol لايستجيب لكاشف لوكاس وعند اكسدة بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم المحمض يعطي المركب (B) الذي يتفاعل مع كاشف تولن ، وعند اكسدة (B) بثنائي كرومات البوتاسيوم المحمض يعطي المركب (C) اكتب الصيغ A ، B ، C مع التسمية (C = 12 ، H = 1 ، O = 16)؟

الحل
∵ المركب لايستجيب لوكاس فهو كحول اولي

$C_nH_{2n+2}O = 46 \Rightarrow n = 2 \Rightarrow A = CH_3CH_2OH$

$CH_3CH_2-OH \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

ايثانول (A) — ايثانال (B)

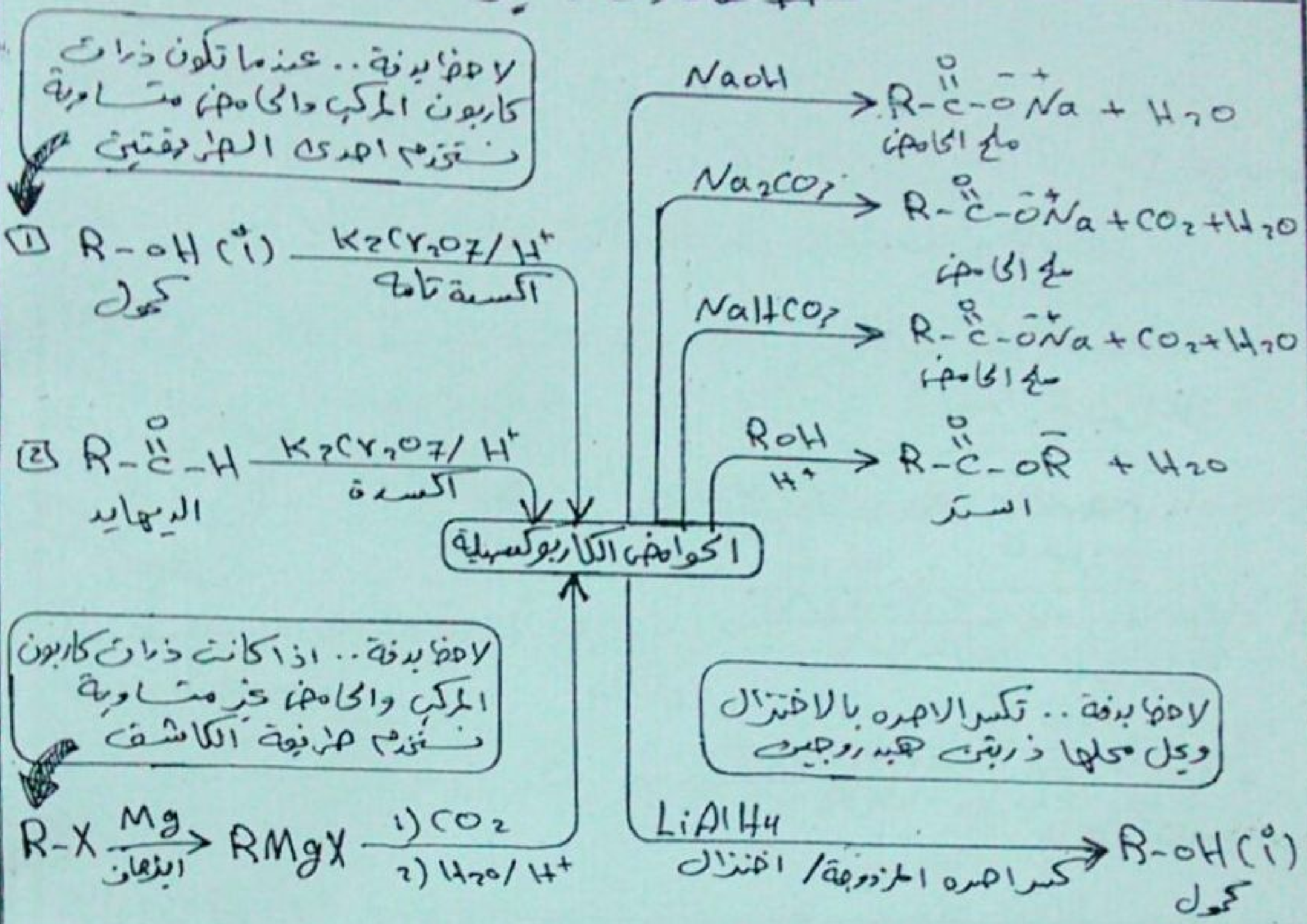
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Ag(NH_3)_2OH \rightarrow CH_3COONH_4 + 2Ag\downarrow + 2NH_3 + H_2O$

كاشف تولن — مرآة فضية

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

حامض الايثانويك (C)

مخطط تفاعلات وتحضير الحوامض



امثلة غير محلولة..

1 مثال..

تعادل 4.4 g من حامض كاربوكسيلي مع 2 g من NaOH ، اكتب متجانسات الحامض (H=1 ، O=16 ، Na=23 ، C=12) ج.

2 وزاريات..

حضر حامض البروبانويك مما يلي:

1. الايثانول 1/97
2. الاثيلين 1/99
3. كاشف كرينيارد 2/2002
4. كلوريد الاثيل 1/2003

3 حول حامض البروبانويك الى ايثان (1/2010)

الاسترات ..../

مركبات عضوية مشتقة من الحوامض الكاربوكسيلية ، تشترك معها بوجود مجموعة الكاربوكسيل (-COO-) ، ويكمن الاختلاف في الجزء المرتبط بذرة الاوكسجين ، ففي الحوامض ترتبط بذرة هيدروجين وفي الاستر ترتبط بمجموعة الكيل

القانون العام ⟸ $C_nH_{2n}O_2$

المجموعة الفعالة ⟸ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$

المقطع الاخير ⟸ وات

الصيغة العامة ⟸ $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\bar{R}$ او $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$

* يمكن ان تكون $\bar{R} = R$ او $\bar{R} \neq R$ ويمكن ان تكون R ذرة هيدروجين .

نظام التسمية ..../

تسمى الاسترات بتقسيم الاستر الى قسمين : الاول مشتق من الحامض والثاني من الكحول وكما يلي ..../

1. يكتب الاسم الاول... الخاص بمجموعة الكيل الشق الكحولي ($\bar{R}$) المرتبطة بذرة الاوكسجين
2. نكتب التفرعات (ان وجدت) .
3. يكتب الاسم الثاني ... وهو الخاص بالحامض الكاربوكسيلي بعد اضافة المقطع (وات) لنهاية اسم الالكان المشتق منه الحامض

لاحظ بدقة..

الشق الحامضي $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R'$ الشق الكحولي

اسم $\bar{R}$ + التفرعات + اسم الالكان (تاخذ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ رقم (1)) + وات

مثال ..../

جد الجزء الاتي من الكحول والجزء الاتي من الحامض للاسترات التالية .؟

الاسترات	الشق الكحولي	الشق الحامضي
$C_2H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$	CH_3-OH	$C_2H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5$	C_2H_5-OH	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$
$CH_3(CH_2)_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3$	$CH_3(CH_2)_3OH$	$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$
$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$	CH_3OH	$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

مثال../ سمي المركبات التالية..

$CH_3-CH(Cl)-C(=O)-O-C_2H_5$

اثيل - 2 - كلورو بروبانوات

$CH_3-C(=O)-O-CH_3$

مثيل ايثانوات

س6/...

[1] اكتب الاسم النظامي لما يلي.../

[1] $CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-O-C_2H_5$

اثيل - 2 - مثيل بروبانوات

[2] $H-C(=O)-O-CH_3$

مثيل ميثانوات

[3] $CH_3(CH_2)_2-C(=O)-O-CH_3$

مثيل بيوتانوات

[4] $CH_3-CH(CH_3)-C(Cl)(CH_3)-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_3$

الايزوبروبيل - 2 - كلورو - 2,3 - ثنائي مثيل بيوتانوات

[5] ارسم الصيغة البنائية لما يلي.../

ع - بروبيل - 2,3 - ثنائي مثيل هكسانوات

$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)-CH(CH_3)-C(=O)-CH_2CH_2CH_3$

ب - بيوتيل بيوتانوات .

$CH_3CH_2CH_2-C(=O)-CH_2CH_2CH_2CH_3$

س7 ...//

اكتب الصيغ البنائية للصيغة الجزيئية $C_4H_8O_2$ ؟.

الحل

الصيغة تشمل الحوامض والاسترات معاً.. لذا يجب كتابتهما معاً.

حامض البيوتانويك — $CH_3CH_2CH_2-C(=O)-OH$

حامض 2 - مثيل بروبانويك — $CH_3CH(CH_3)-C(=O)-OH$

الايزوبروبيل ميثانوات — $H-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_3$

بروبيل ميثانوات — $H-C(=O)-O-CH_2CH_2CH_3$

اثيل ايثانوات — $CH_3-C(=O)-O-CH_2CH_3$

مثيل بروبانوات — $CH_3CH_2-C(=O)-O-CH_3$

تحضير الاسترات ..../

② الاسترة ../

وهو تفاعل الحوامض الكاربوكسيلية مع الكحولات لانتاج الاستر

مثال ../

من حامض البروبانويك وما تحتاج اليه حضر أثيل بروبانوات ؟

الحل

$$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3CH_2-OH \xrightleftharpoons{H^+} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3$$

③ يمكن تحضير الاسترات من مفاعلة كلوريد الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول بوجود البيريدين (لازالة حامض HCl المتكون) وكما يلي ..../

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + R-O-H \xrightarrow{\text{بيريدين}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\bar{R} + HCl$$

مثال ../

ما ناتج تفاعل كلوريد الاسيتيل مع الميثانول ؟

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + CH_3-OH \xrightarrow{\text{بيريدين}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 + HCl$$

كلوريد الاسيتيل — ميثانول — مثيل ايثانوات

س/.. * عندما يكون عدد C للكحول (السؤال) = عدد C الشق الكحولي في الاستر عندها يتم إضافة حامض مناسب للكحول لنحصل على الاستر المطلوب

① مبتدأً بالميثانول حضر اثيل ميثانوات ؟

② مبتدأً بالايثانول حضر مثيل بروبانوات ؟ * عندما يكون عدد C كحول السؤال لا يساوي عدد C الشق الكحولي عندها يتم تحويل كحول السؤال الى حامض بالاكسدة (عند تساوي عدد الـ C) او باستخدام كرينيارد (عند عدم تساوي C) ثم مفاعلة الحامض الناتج مع كحول مناسب للحصول على الاستر

③ مبتدأً بكلوريد الاستيل حضر اثيل ايثانوات

الحل ①

$$CH_3-OH \xrightarrow[K_2Cr_2O_7/H^+]{[O]} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

ميثانول — ميثانال — حامض الميثانويك

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3CH_2OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3 + H_2O$$

ايثانول — اثيل ميثانوات

[2] $3CH_3CH_2OH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3CH_2Cl + H_3PO_4$

$CH_3CH_2Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2MgCl$

كلوريد الايثان — كلوريد المغنسيوم الاثيل

$CH_3CH_2MgCl + CO_2 \xrightarrow[\text{جاف}]{\text{ايثر}} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgCl \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

حامض البروبانويك

$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3-OH \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 + H_2O$

مثيل بروبانوات

[2] $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + HCl$

كلوريد الاسيتيل

س ١٠٠/

من الايثانول حضر اثيل ايثانوات ..؟

$CH_3CH_2OH + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3$

اثيل ايثانوات

س ١٧ ... /

يتفاعل اثنان من المركبات الواردة ادناه في وسط حامضي ، لينتج مركب له رائحة مقبولة وصيغة $(C_4H_8O_2)$ .. حدد المركبين

$(CH_3CH_3 * CH_3CH_2OH * CH_3CHO * CH_3COOH * CH_3CH_2OCH_3)$

الحل بما ان المركب له رائحة مقبولة وله ذرتين اوكسجين وبوسط حامضي فهو استر والاستر يتكون من حامض وكحول هنا ..

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + CH_3CH_2-O-H \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3 + H_2O$

حامض الايثانويك — ايثانول — اثيل ايثانوات

س ١٩ ... /

مبتدئاً من الاثيلين $(CH_2=CH_2)$ حضر اثيل هكسانوات ؟ .

الحل .

$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH$

اثيلين — ايثانول

$CH_3CH_2OH + CH_3(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3 + H_2O$

ايثانول — حامض الهكسانويك — اثيل هكسانوات

الكيمياء

الفصل الثامن

للأستاذ .. مدرس ثانويةُ المتميزين

خالد الانباري

#أشرف

الفصل الثامن ...

الكيمياء الحياتية

الكيمياء الحياتية ...\ : وهو العلم الذي يهتم بكيمياء التراكيب الحيوية في اجسام المخلوقات الحية ، ويدرس التغيرات الكيميائية التي تحدث في جسم الانسان او اجسام المخلوقات الحية ، حيث يربط بين المجال الكيميائي والمجال الحيوي الوظيفي لتلك المخلوقات .

* من المواد الغذائية المهمه هي الكاربوهيدات والبروتينات .

الكاربوهيدرات ...\ : مركبات عضوية تحتوي على كاربون وهيدروجين واوكسجين وتكون فيها نسبة الاوكسجين مرتفعه ، ومن الصيغة التركيبية $(CH_2O)_n$ لها تبين ان كل ذره كاربون ترتبط بجزيئه ماء $C_n(H_2O)_n$ ، لذا يطلق عليها اسم كاربوهيدرات المشتق من كاربون وماء ، وتكون جزئيتها اما بسيطه (السكريات الاحادية والثنائية) او معقده (النشأ والسليلوز) .

* تكون الكاربوهيدات البسيطه بشكل سلاسل كاربونية مستمره قابلة للالتفاف وتشكيل جزيئات ذات سلاسل كاربونية حلقية ، ويكون التركيبان الحلقي والمستمر بحاله اتزان مستمر .

أصنافها ...\ :

1. كاربوهيدرات احادية التسكر (سكريات احادية) مثل كلوكوز ، فركتوز .
2. كاربوهيدرات ثنائية التسكر (سكريات ثنائية) مثل السكروز ، مالتوز ، لاكتوز
3. كاربوهيدرات متعدده التسكر (سكريات متعدده) مثل النشاء ، السليلوز .

* تعتبر الكاربوهيدرات احادية التسكر من ابسط الانواع

سكر الكلوكوز (سكر العنب) ...\ : وهو احد الكاربوهيدات احادية التسكر ، وهو عباره عن بلورات صلبة له درجات غليان عالية ، توجد في الطبيعه والدم وفاكهة العنب ،

ويأخذ الصيغة الجزيئية $C_6H_{12}O_6$ ($C_6(H_2O)_6$) وشكلة البنائي يتوقف على الحالة التي يوجد بها ، وصيغة المفتوحة تحتوي على عدة مجاميع هيدروكسيل وتحتوي الديهايد واحدة .

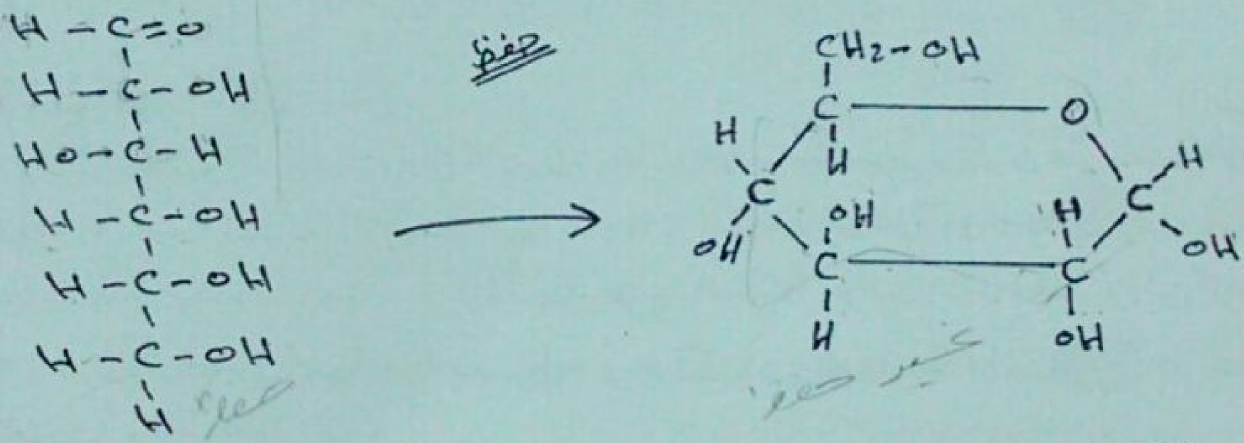
الاهمية ../ له استعمالات طبية في تغذية المرضى واسعافهم خلال العمليات الجراحية وفي الحالات التي لا يتناول المريض غذاء كافيا من الفم

التركيب .../

يعتمد الشكل البنائي على الحالة التي يوجد فيها .. وهي على نوعين ..

أ - الشكل الحلقي .. وهو ايز حلقي يحتوي عدداً من مجاميع الهيدروكسيل .

ب - الشكل المفتوح .. وهو الديهايد يحتوي عدداً من مجاميع الهيدروكسيل .



الشكل الحلقي (مغلقة) - ايز حلقي -   الشكل المفتوح (سلسلة) - الديهايد -

* كلا الشكلين يدل على الصفات الاساسية للكلوكوز والتي تستعمل في تمثيل التفاعلات الكيميائية لكونها تجري في المحاليل المائية .

* يمكن فهم تفاعلاتها الكيميائية على اساس الحالة المفتوحة (السائلة) لسهولة تمثيلة .. لذا نستخدم هذه الحالة للتعرف على صفات الكلوكوز .

الخواص العامة ../

الفيزيائية ../

١ وهي بلورات صلبة .

٢ درجة غليانة عالية ((علل)) لوجود مجاميع الهيدروكسيل وذرات الهيدروجين

التي تسبب القطبية العالية للجزيئة ، والتي تؤدي لتكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئات الكلوكوز نفسها .

٣ شدة ذوبانه بالماء .. ((علل)) .. لانه يكون اواصر هيدروجينية مع الماء .

* الكيميائية ..

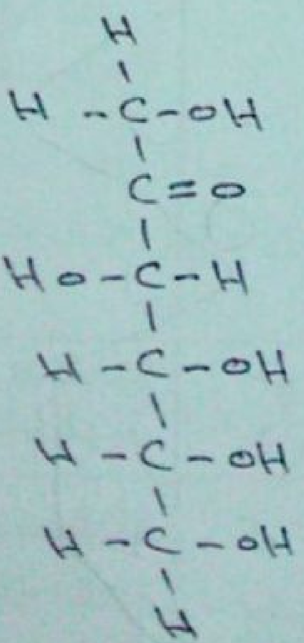
٤ ان صفاته الكيميائية تشبه صفات الكحولات والالديهايدات ، لذلك فهو يتأكسد عند تفاعله مع محلول تولن ومحلول فهلنك .. ((علل)) .. لان الصيغة البنائية المفتوحة للكلوكوز يظهر احتواءه على عدد كبير من مجاميع الهيدروكسيل ومجموعة الديهايد واحدة .

سكر الفركتوز (سكر الفواكه) ..

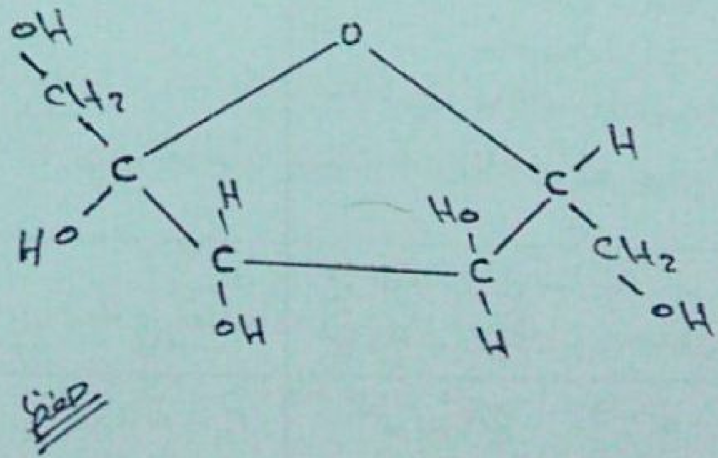
وهو احد انواع الكاربوهيدرات احادية التسكر ، يوجد في العسل ومعظم الفواكه ، صيغته الجزيئية ($C_6H_{12}O_6$) او ($C_6(H_2O)_6$) وتتشابه خواصه الفيزيائية مع سكر الكلوكوز ، وتحتوي صيغة البنائية المفتوحة على عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة كيتون واحدة .

التركيب ..

يتشابه الفركتوز والكلوكوز من حيث الصيغة الجزيئية .. اما من حيث الصيغة البنائية فان الفركتوز ياخذ اما صيغة حلقية او مفتوحة وكما يلي ..



الصيغة المفتوحة



الصيغة الحلقية

الخواص العامة .../

الفيزيائية .../

١) تتشابه الخواص الفيزيائية للفركتوز مع الخواص الفيزيائية للكلوكوز .. ((علل)) للتشابه في التركيب البنائي .. فكلاهما يحوي مجاميع هيدروكسيل وكاربونيل في الصيغة المفتوحة ويحتويان مجموعة (-C-O-C-) وهيدروكسيل في الصيغة الحلقية .

٢) درجات الغليان مرتفعة .

٣) قدرة عالية على الذوبان في الماء .

الكيميائية .../

٤) يتفاعل تفاعلات مشابهة لتفاعلات الكحولات والكيتونات .. ((علل)) .. لان الصيغة البنائية المفتوحة للفركتوز تظهر وجود عدد من مجاميع الهيدروكسيل اضافة لمجاميع الكاربونيل الكيتونية

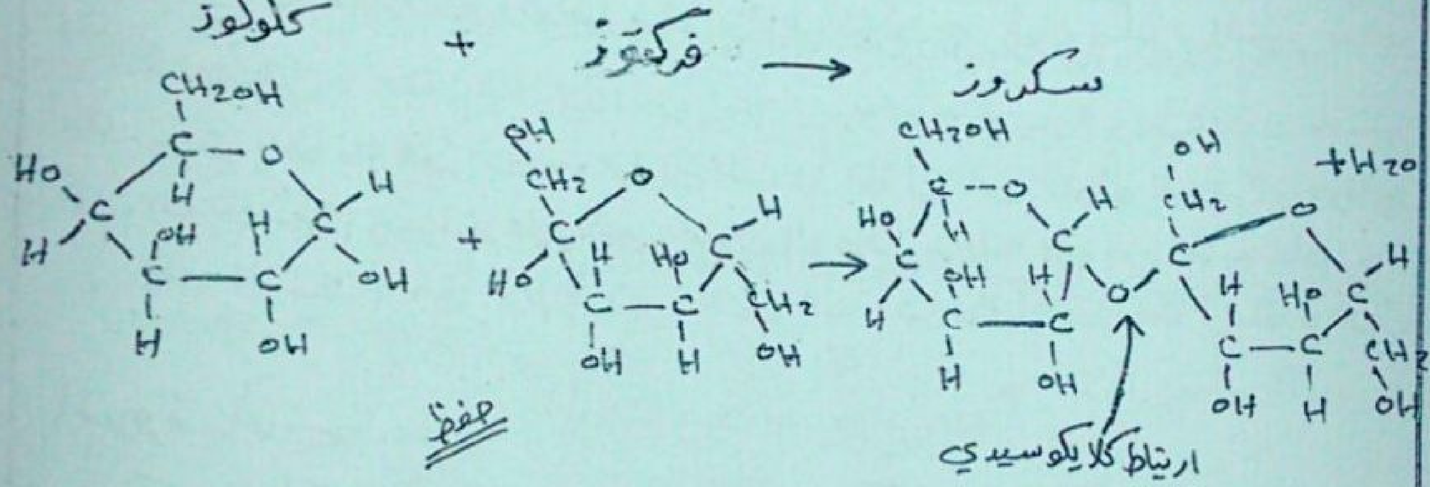
٥) يصنف الفركتوز على انه من السكريات المختزلة رغم كونه كيتوناً .. ((علل)) وذلك لقابلية الفركتوز للتاكسد بعامل مؤكسد مثل كاشف تولن او محلول فهلنك خلافاً للكيتونات التي لا تتاكسد (جواب س فرع ٢) ...

س٤ .../

وجه المقارنة	الكلوكوز	الفركتوز
الصيغة الجزيئية	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6$
الصيغة البنائية المفتوحة	H-C=O HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH CH_2OH	H H-C-OH C=O HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H
المجموعة الوظيفية بالحالة المفتوحة	مجموعة الديهايد H-C=O مجاميع الهيدروكسيل -OH	مجموعة كاربونيل كيتونية -C(=O)- مجاميع هيدروكسيل -OH
المجموعة الوظيفية بالحالة المغلقة	مجموعة ايثر C-O-C مجاميع هيدروكسيل -OH	مجموعة ايثر C-O-C مجاميع هيدروكسيل -OH

الكاربوهيدرات ثنائية التسكر ..../
ويتكون الجزيئة الواحده من هذا النوع من ارتباط جزيئتين من السكر الاحادي متماثلين او مختلفين بعد فقدان جزيئة ماء مثل السكروز .

السكروز (سكر القصب) ..../
وهو احد انواع الكاربوهيدرات ثنائية التسكر والمستخلص من نبات القصب ، صيغة الجزيئية ($C_{12}H_{22}O_{11}$) . وكل جزيء سكروز يتكون من جزيء كلوكوز وجزيء فركتوز مرتبطين من خلال اصره كلايكوسايد تنشأ بانتزاع جزي ماء منها ومن السهل ان يتحلل السكروز اليها في عملية الهضم التي تحدث في اجسامنا .



الكاربوهيدرات متعدده التسكر ..../
وهي بوليمرات ضخمة للسكريات الاحادية مثل النشاء والسليلوز (الخشب).

النشاء ...../
وهو احد الكاربوهيدرات متعدده التسكر ، تنشأ جزيئتها من وحدات من الكلوكوز يتم ترابطها من خلال الاصره الثنائية في الكاربونيل وتكوين بوليمر من جزيئات الكلوكوز .

علل ../ تسمن الاغذية الحاوية على الكاربوهيدات متعدده التسكر بالتشويات ؟.
ج ../ لوجود نسبة كبيرة من النشأ فيها .

السليلوز ../
وهو احد الكاربوهيدات متعدده التسكر والمتكونة من بوليمر ضخم للكلوكوز ، حيث

يختلف عن النشأ بالشكل والخواص لاختلاف عدد وحدات الكلوكوز المكونة لكل منهما واختلاف ترابطها مع بعضها ، وتعتبر الياف المواد الخشبية وقشور بعض ثمار الفواكه كالتين المصدر الطبيعي له .

* يمكن تفكيك الجزيئات الكبيرة (النشأ والسليلوز) الى مكوناتها من الكلوكوز من خلال تفاعلها مع محاليل الحوامض او بتأثير بعض الانزيمات وهو مشابه لما يحدث في اجسامنا عند هضم تلك المواد

سليلوز او نشأ $\xrightarrow{\text{محاليل الحوامض او الانزيمات}}$ كلوكوز

س٢.../
اشتبه عليك محلولان ، احدهما نشأ والاخر كلوكوز ، كيف يمكنك التمييز بينهما في المختبر ؟ .

الحل ويتم باضافة قطرات من محلول النشأ المائي الى محلول اليود في يوديد البوتاسيوم .. فنلاحظ ظهور اللون الازرق دلاله على ان الماده المضافة هي النشأ ... ولا يحدث ذلك عند اضافة المحلول المائي للكلوكوز

البروتينات ..../

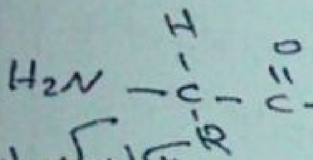
مركبات تتكون من الكاربون والهيدروجين والاوكسجين والنتروجين واحياناً الكبريت والفسفور ، مصدرها الاساسي هو الاجسام الحية وخاصه الحيوية ، واهميتها تاتي لانها تساهم في بناء انسجة المخلوقات الحية ، وتتكون من ارتباط اعداد كبيرة من الاحماض الامينية بالاواصر الاميدية (الببتيدية) بعد فقدها لجزيئة ماء ، فيصبح احد طرفي جزيئة البروتين مجموعه كاربوكسيل والطرف الاخر امين وفي ثناياه عدد من المجاميع الاميدية .

* البروتين ذات اصل اليوناني ، يعني المقطع Pro الاول ، ويعني المقطع teins الاهمية او الاساس .

س.../
علل.../ يصعب فصل البروتينات بطرق كيميائية بسيطة ؟
ج.../ لان البروتينات تتشابه بالتركيب الكيميائي وتختلف بالوظائف الحيوية .

أنواع جزيئات البروتينات ---/

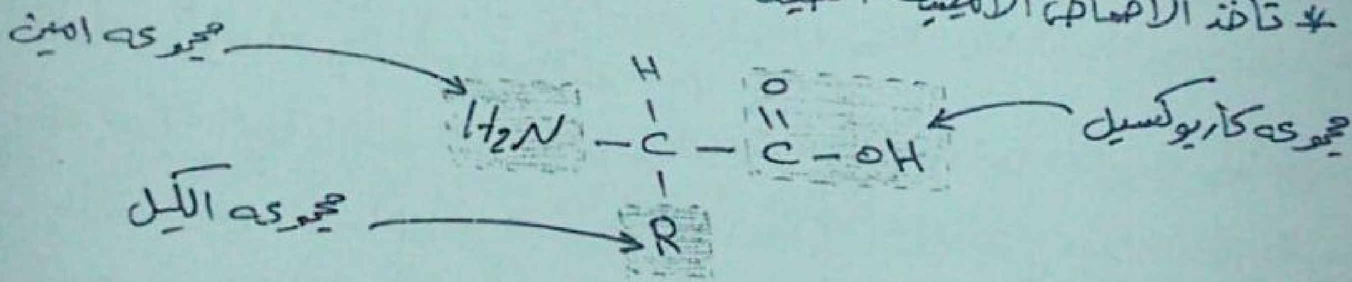
١) تركيب اولي ... وفية تترتب الاحماض الامينية بشكل سلسلة طويلة مستقرة
٢) تركيب ثانوي ... وفية تترتب الاحماض الامينية بشكل حلزوني او ملف عشوائي او بشكل صفائح متعرجة .
٣) تركيب ثالثي ... وتكون الاحماض الامينية بشكل سلسلة ببتيدية مطوية .
٤) تركيب رابعي ... وتكون الاحماض الامينية بشكل سلسلتين ببتيدتين او اكثر.



الاحماض الامينية ---/

وهي الوحده الاساسية لبناء البروتين ، ويأخذ الصيغة
وتختلف الاحماض الامينية فيما بينها بمجموعه الكيل التي تقع بين مجموعه الكاربوكسيل والامين .

* تأخذ الاحماض الامينية الصيغة العامه التالية --/



* من خلال الصيغة نستنتج ما يلي --/
أ - ان اختلاف الاحماض الامينية مع بعضها ناتج من اختلافها بمجموعة الالكيل (R)
ب- لجميع الاحماض الامينية مجموعتان وظيفية هي مجموعه الكاربوكسيل والامين .
ج - ان وجود مجموعه الكاربوكسيل بالحوامض الامينية يجعلها تحمل الصفات الحامضية ووجود مجموعه الامين يجعلها تحمل الصفات القاعدية

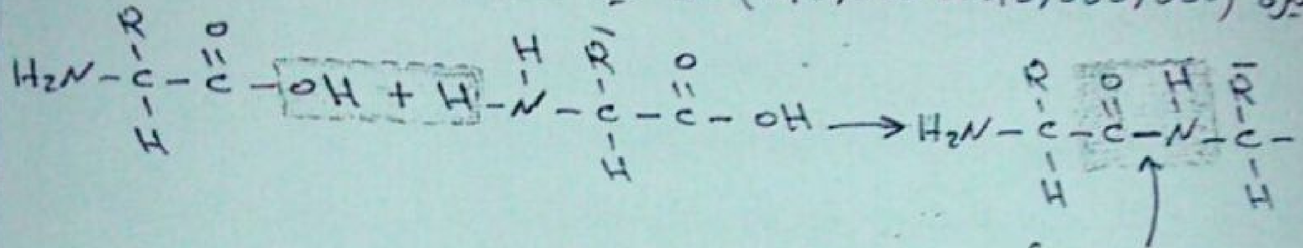
س + ش .../ ١

علل../ ان البروتينات مواد ذات صفات امفوتيرية (حامضية - قاعدية) .S

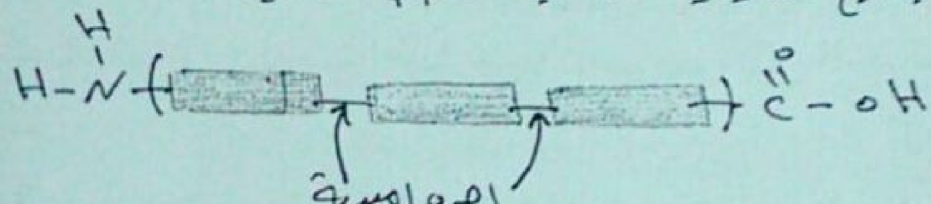
ج../ لان البروتينات متكون من ارتباط اعداد كبيرة من الاحماض الامينية التي تمتلك بدورها مجموعه كاربوكسيل المسؤوله عن الصفات الحامضية وعلى مجموعه الامين المسؤوله عن الصفات القاعدية .

تكوين البروتين ...!

ويتكون من ارتباط اعداد كبيرة من الاحماض الامينية (بعد فقدان جزيئة ماء) باواصر اميدية (ببتيدية) مكونة سلسله طويلة من الجزيئات (بوليمر) ذو كتلة مولية كبيرة (40,000 – 40,000,000) كما في التفاعل العام التالي ...!



* سيكون احد طرفي البروتين عبارة عن مجموعة كاربوكسيل والطرف الاخر مجموعة امين وبينهما عدد من المجاميع الاميدية كما في المخطط التالي



التفاعلات الاساسية للبروتينات ...!

يمكن تجزئة البروتينات الى الاحماض الامينية المكونة لها مختبرياً وكما يلي ...!

أ - بالتفاعل مع الاحماض غير العضوية (HCl) الذي يقوم بفك الاصره الاميدية (وهو نفس تفاعل هضم البروتين بالمعدة) للحصول على واحد او اكثر من الاحماض الامينية.

ب - بالتفاعل مع القواعد غير العضوية ($NaOH$) للحصول على املاح الاحماض الامينية.

* تختلف البروتينات عن بعضها حسب الاختلاف بانواع الاحماض الامينية واعدادها وترتيبها .. حيث توجد ما لا يقل عن (20) حامض اميني لتكوين البروتينات المختلفة وبذلك تختلف وظيفة البروتين بالجسم (حسب نوع وترتيب الاحماض داخل البروتين) لذلك فان معرفة ترتيب الاحماض الامينية في البروتين يسهل عملية انتاجه مختبرياً لتعويضه عند الحاجه في جسم الكائن الحي .

* تتشابه البروتينات من حيث التركيب الكيميائي والاواصر بين الذرات والجزيئات ولكن بسبب كبر حجمها تتخذ اشكالاً تختلف في وظائفها وصفاتها الطبيعية ...!

٢- بروتينات تتخذ شكلاً خيطياً (ليفياً) كما في الكرياتين في الشعر والصوف .
ب- بروتينات بشبه كروية كما في البيض .
* ان وظيفة البروتين تعتمد على نوع مكوناتها وتركيبها ، وان اي تأثير يسبب تغير في الشكل العام للبروتينات يؤدي الى تعطلها عن عملها ويؤثر على حياة الكائن الحي .
* من اشهر المواد الحيوية البروتينية في اجسامنا هي الانزيمات والهرمونات وكذلك هيموكلوبين الدم .

الانزيمات .../

صنف من اصناف البروتينات موجوده في جميع خلايا الجسم كعوامل مساعده عضوية للتقليل من الطاقة اللازمه لحدوث التفاعل عنه بدون انزيم ، وتتكون داخل جسم الكائن الحي وتتجدد باستمرار لانها تفقد فاعليتها بمرور الزمن وتتلف بالحراره ، ويكون عملها ضمن نطاق معين من PH وهي تعمل بصوره مستقله ولها فاعلية في العمليات الحيوية مثل الهضم والتمثيل الغذائي والتنفس .

اساس عملها .../

عوامل مساعده تقلل من الطاقة اللازمه لحدوث التفاعل (طاقة تنشيط او طاقة) عنه بدون انزيم .

انواعها .../

1- الانزيمات الداخلية ... وتعمل داخل الخلية نفسها وليس لها القابلية على التنافذ خلال غشاء معين مثل الانزيمات التاكسدية .

2- الانزيمات الخارجية ... ويكون عملها خارج الخلية (اي بعد افرازها من الانسجة) مثل الانزيمات الهاضمة .

الدهون .../

وهي المادة الاساس التي يختزلها الجسم للحصول على الطاقة عند الحاجة ، اذ ان هضمها واكسدتها يؤدي الى تحرير كميات من الطاقة

وجودها .../ توجد في بذور النباتات مثل القطن والذره والسمسم وفي بعض الثمار مثل الزيتون وجوز الهند وهناك الشحوم الحيوانية الموجوده بخلايا الجسم

الاهمية ../ لها اهمية اقتصادية حيث تدخل في صناعه الصابون والاصباغ والشموع

الصفات العامة ../

1. مركبات لا تذوب بالمذيبات القطبية كالماء ، ولكن تذوب بالمذيبات العضوية كالايثر
2. ذات ملمس دهني -
3. تكون الشحوم الحيوانية صلبة اما الزيوت النباتية فهي سائلة بدرجات حرارة الغرفة.

التركيب ../

عبارة عن استر الثلاثي للكليسرول مع الحوامض الشحمية والتي تتكون من سلسلة هيدروكاربونية طويلة ($C_{12}-C_{24}$) ولها مجموعة كاربوكسيلية طرفية ويدعى هذا التركيب بثلاثي الكليسرايد

$$\begin{matrix} H_2C-OH \\ | \\ HO-CH \\ | \\ H_2C-OH \end{matrix} + \begin{matrix} OH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \\ OH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H_2C-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \\ | \\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C-H \\ | \\ H_2C-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \end{matrix} + 3H_2O$$

كليسرول   حوامض دهنية   ثلاثي الكليسرايد

الصابون ../

مركبات عضوية لملح الصوديوم او البوتاسيوم للحامض الدهني الذي نحصل عليه من عملية الصوبنة بفعل القواعد القوية $NaOH$ او KOH مع الزيت او الدهن ويتوقف عمل الصابون على نوع القاعدة المستخدمة ونوع الزيت او الدهن

$$\begin{matrix} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_{14}CH_3 \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_{14}CH_3 \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_{14}CH_3 \end{matrix} + 3NaOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + CH_3(CH_2)_{14}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+$$

ثلاثي بالمتات الكليسرول   بالمتات الصوديوم

* عند استخدام $NaOH$ نحصل على الصابون الصلب وعند استخدام KOH نحصل على الصابون الطري .. وتتوقف جوده الصابون على نوع الدهون المستخدمة

علل ../ لا يستخدم الكالسيوم او المغنسيوم بدلاً من الصوديوم بصناعه الصابون؟

ج ../ لان ايونات Ca^{+2} ، Mg^{+2} من مسببات العسره فلا يرغو الصابون بالماء.

س ١ .../

اختيارات ..

١) اي المواد ليس مصدرها بروتيناً ؟ .

م - جزي مركب يحتوي على كاربون واوكسجين وهيدروجين وكبريت .

ب - " " " " " والهيدروجين والنتروجين .

ج - مركب يتفاعل مع الحوامض والقواعد .

٢) يتكون جزء السكروز من وحدات صغيره هي ..

م - كلوكوز .

ب - فركتوز .

ج - كلوكوز وفركتوز .

٣) اي العناصر لايوجد في الحوامض الامينية .

م - النتروجين ج - اوكسجين

ب - الفسفور د - كاربون

٤) اي من البوليمرات تعد الحوامض الدهنية الوحده البنائية (المونمر) لها .

م - البروتينات .

ب - الكاربوهيدرات .

ج - اللبيدات (الدهون) .

الاجوبة ..

١) = م

٢) = ج

٣) = ب

٤) = ج

خالد الانباري

ش / المتميزين في الكاظمية

تمت بعونه تعالى

للمزيد من الملازم والدروس وكل ما يخص طلبة السادس الأعدادي زورونا على مواقع التواصل الأجتماعي ...

رحلة التفوق في السادس

عطاء بلا حدود

أ.د مينا الأحمد

أ.د اشرف الوائلي